ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK • KINETIK
ELEKTROCHEMIE • EIGENSCHAFTSLEHRE



186. BAND HEFT 1 FEBRUAR 1940

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

(Z. physik. Chem. A)

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

K. Kanamaru und *T. Takada*, Das ζ-Potential an der Grenzfläche fester Körper | Wasser in Beziehung zur inneren micellaren bzw. kristallinischen Struktur des ersteren. II. Über die Veränderung des ζ-Potentials von Hydratcellulose bei der Veränderung des micellaren Parallelitätsgrades. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 13. 11. 39) 1

K. Kanamaru und *T. Takada*, Untersuchungen über die Oberflächenleitfähigkeit. I. Über die Oberflächenleitfähigkeit der Cellulose und deren Derivate in Beziehung zu ihrer Lyophilie. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 13. 11. 39) 10

Ernst Streck, Über eine Präparationsmethode für Phosphore. (Mit 5 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 30. 12. 39) 19

Birger Adell, Über die Dissoziation der Essig-, Glykol- und Malonsäuren in Glycerin—Wasser-Gemischen. (Eingegangen am 28. 12. 39) 27

Bücherschau

C. Hähler, Physiko-chemische Medizin nach Heinrich Schade 50

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 68, Platin A, Lieferung 2. 8. Aufl. . . . 55

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 68, Platin B, Lieferung 2 und 3. 8. Aufl. . 55

G. Apel und A. von Zeerleder, Aluminiumlegierungen. Ergänzungs-Bd. I, Teil 2 55

L. Pauling, The Nature of the chemical Bond, and the Structure of Molecules and Crystals . . 56

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Gerhard Schmid, Zur Kinetik der Ultraschalldepolymerisation. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 20. 12. 39.)

P. Tomka, Über die Wirkung des Wasserdampfes in der elektrischen Leitfähigkeit von *NaCl*-Pastillen. (Mit 5 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 1. 2. 40.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden, mit weiteren Kosten müssen die Herren Autoren belastet werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Bonhoeffer, Leipzig C 1, Linnéstraße 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Göttingen, Am Kreuz 18, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Halle/Saale, Mühlpforte 1.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt an den Verlag zu senden!

Das ζ-Potential an der Grenzfläche fester Körper | Wasser in Beziehung zur inneren micellaren bzw. kristallinischen Struktur des ersteren.

II. Über die Veränderung des ζ-Potentials von Hydratcellulose bei der Veränderung des micellaren Parallelitätsgrades.

Von

K. Kanamaru und **T. Takada.**

(Aus dem Laboratorium für Cellulosechemie der Technischen Hochschule zu Tokio.)

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 13. 11. 39.)

1. Es wurde der Einfluß untersucht, den der Grad der Micellarorientierung auf das ζ-Potential von Kunstseidenproben hat, die durch Spinnen bei verschiedenen Spinngeschwindigkeiten erhalten wurden.

2. Bei der mit kleineren Spinngeschwindigkeiten gesponnenen Probe, also bei der Probe mit niedrigerem Grade der Kristallitenparallelität ist das anfängliche ζ-Potential (ζ_0) größer, der Gleichgewichtswert (ζ_∞) kleiner und deshalb die relative Abnahme des ζ-Potentials $\zeta_0 - \zeta_\infty / \zeta_0$, sowie $-(d\zeta/dt)$ größer im Vergleich mit der Probe, die bei größerer Spinngeschwindigkeit gesponnen worden ist.

3. Es wurde eine neue Stütze für die Theorie des einen der Verfasser (Kanamaru) über die Lyophilität der festen Phase erhalten, wonach das ζ-Potential ein gutes Maß für ihre Lyophilität ist.

Einleitung.

Es wurde in der vorangehenden Mitteilung[1]) an Hand von verschiedenen typischen Beispielen darauf hingewiesen, daß es eine sehr interessante Aufgabe ist, die näheren Beziehungen zwischen Micellar- bzw. Kristallbau und dem ζ-Potential des Adsorptivs zu untersuchen, und über das ζ-Potential der Kristalle (gegenüber Wasser) in Beziehung zu ihrem inneren gittermäßigen Bau am Beispiel der Veränderung des ζ-Potentials von Hydratcellulose bei ihrer unmittelbaren Umwandlung in natürliche Cellulose berichtet.

Es soll in dieser Mitteilung über den Einfluß des Grades der Micellarorientierung an Hand von Kunstseidenproben, die durch Spinnen bei verschiedenen Spinngeschwindigkeiten erhalten wurden, berichtet werden.

---

[1]) K. Kanamaru und T. Takada, Z. physik. Chem. (A) 184 (1939) 179.

Experimenteller Teil

1. Die Herstellung der Präparate.

Eine Probe von handelsüblicher Viscoseseide (Spinngeschwindigkeit = 50 m/min) und einige Viscoseseideproben, die bei sehr kleinen bzw. bei sehr großen Spinngeschwindigkeiten, d. h. bei 1 m/min, 3 m/min und 90 m/min gesponnen waren, wurden, nachdem sie wiederholt mit kochendem, destilliertem Wasser so lange gewaschen waren, bis die Leitfähigkeit des Wassers, in das die Probe eingetaucht war, bei weiterem Waschen nicht mehr verändert wird, mit Alkohol, dann mit Äther extrahiert, in einem Vakuumtrockenschrank bei 105° C getrocknet und in einem P_2O_5-Exsiccator aufbewahrt.

2. Die Bestimmung des Strömungspotentials und der spezifischen Leitfähigkeit.

Das ζ-Potential wurde nach der Strömungspotentialmethode bestimmt. Zur Messung des Strömungspotentials und der spezifischen Leitfähigkeit diente die in einer der vorangehenden Mitteilungen angegebene Anordnung[1]). Das Strömungspotential H wurde mindestens acht- bis zehnmal bei verschiedenen Drucken P gemessen und die durchschnittlichen Ergebnisse für den Wert (H/P) zur Ausrechnung des ζ-Potentials verwendet.

Als der Wert für die spezifische Leitfähigkeit, die für die Berechnung des ζ-Potentials in Betracht kommt, wurde der Wert der Leitfähigkeit während der Wasserströmung herangezogen aus dem in der vorangehenden Mitteilung angegebenen Grunde, d. h. unter der Annahme, daß dann die Messung der Leitfähigkeit möglichst unter den gleichen Bedingungen, bei denen das Strömungspotential bestimmt wurde, ausgeführt wird.

Zur Bestimmung der Widerstandskapazität der Zelle C wurde, um den Einfluß der Oberflächenleitfähigkeit und der Ionenadsorption durch den Faserstoff möglichst zu vermeiden, als Eichflüssigkeit 0·1 norm. KCl-Lösung benutzt und der Widerstand der mit der KCl-Lösung gefüllten Zelle bei 20° C gemessen. Die spezifische Leitfähigkeit des zur Untersuchung benutzten Wassers war $1{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$ Mho.

3. Die Ausrechnung des Wertes für das ζ-Potential.

Aus den erhaltenen Ergebnissen für den Wert (H/P) und die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_s$ wurde das ζ-Potential nach der bekannten Smoluchowski-Helmholtzschen Gleichung

[1]) K. Kanamaru, T. Takada und K. Aikawa, Kolloid-Z. 83 (1938) 288.

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{D} \cdot \varkappa_s \cdot \frac{H}{P}$$

errechnet, in der η den Koeffizienten der inneren Reibung und D die Dielektrizitätskonstante bedeutet. Wenn H ζ in Millivolt, P in Zentimeter Quecksilbersäule und $\varkappa_s$ in reziproken Ohm ausgedrückt werden, so erhält man für

$$\zeta = 8{,}476 \cdot 10^8 \cdot \frac{\eta \cdot \varkappa_s}{D} \cdot \frac{H}{P} \cdot (\mathrm{mV}).$$

Dabei wurden als Werte von η und D für Wasser bei der betreffenden Temperatur die in den International Critical Tables angegebenen bzw. die von G. ÅKERLÖF früher mitgeteilten Zahlen benutzt.

4. Die Bestimmung des micellaren Parallelitätsgrades der Kunstseidenproben.

Der micellare Parallelitätsgrad der Proben wurde nach dem Go-KUBOschen Verfahren[1]) röntgenographisch bestimmt und mit dem π-Wert ausgedrückt, der folgendermaßen definiert wurde:

$$\pi = \frac{(90° - H°/2)}{90°} \cdot 100.$$

Dabei bedeutet H^0 die Halbwertsbreite der stärksten Äquatorinterferenz (002) in der längs des DEBYE-SCHERRER-Kreises erhaltenen Intensitätsverteilungskurve.

Die an verschiedenen Präparaten erhaltenen Ergebnisse sind für das ζ-Potential in der Tabelle 1, für die Sorptionsisotherme in der Tabelle 2 zusammengestellt. In der Tabelle 3 sind die π-Werte der Proben in Beziehung zur Spinngeschwindigkeit, bei der die Proben gesponnen worden waren, aufgeführt.

Diskussion.

Wie aus der in Abb. 1 dargestellten ζ-Zeitkurve der bei 1 m/min und 3 m/min gesponnenen Proben ersichtlich ist, ist bei der mit kleineren Spinngeschwindigkeiten (1 m/min) gesponnenen Probe, also bei der Probe mit niedrigerem Grade der Kristallitenparallelität, das anfängliche ζ-Potential ζ_0 größer, der Gleichgewichtswert ζ_∞ kleiner und deshalb die relative Abnahme des ζ-Potentials $\zeta_0 - \zeta_\infty / \zeta_0$

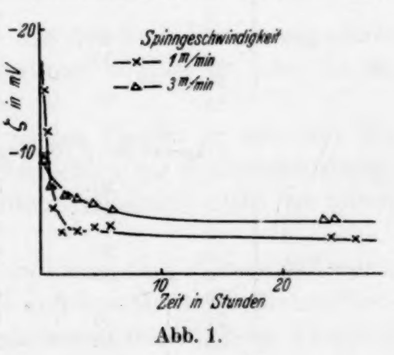


Abb. 1.

[1]) Y. Go und T. KUBO, J. Soc. chem. Ind. Japan 39 (1936) 929.

Tabelle 1.

	Zeit nach dem Eintauchen der Probe Stunden	Minuten	$\varkappa_s$ Mho	H/P (mV/cm Hg)	$-\zeta$ (mV)
Präparat Nr. 1 (Spinngeschwindigkeit = 1 m/min).					
$C = 1{\cdot}560$		28	$4{\cdot}93_{6}\cdot10^{-5}$	$3{\cdot}424$	$14{\cdot}9_{4}$
		35	$5{\cdot}01_{7}\cdot10^{-5}$	$2{\cdot}634$	$11{\cdot}6_{8}$
	1		$5{\cdot}52_{2}\cdot10^{-5}$	$1{\cdot}10_{2}$	$5{\cdot}3_{8}$
	1	47	$5{\cdot}67_{8}\cdot10^{-5}$	$0{\cdot}640_{2}$	$3{\cdot}2_{4}$
	3		$5{\cdot}81_{6}\cdot10^{-5}$	$0{\cdot}644_{1}$	$3{\cdot}4_{0}$
	4	30	$5{\cdot}86_{4}\cdot10^{-5}$	$0{\cdot}744_{0}$	$3{\cdot}8_{5}$
	5	50	$5{\cdot}86_{4}\cdot10^{-5}$	$0{\cdot}761_{4}$	$3{\cdot}9_{4}$
	24		$5{\cdot}72_{4}\cdot10^{-5}$	$0{\cdot}577_{7}$	$2{\cdot}9_{3}$
	26	5	$5{\cdot}67_{8}\cdot10^{-5}$	$0{\cdot}561_{0}$	$2{\cdot}8_{2}$
Präparat Nr. 2 (Spinngeschwindigkeit = 3 m/min).					
$C = 1{\cdot}910$		20	$5{\cdot}64_{7}\cdot10^{-5}$	$1{\cdot}85_{8}$	$9{\cdot}2_{7}$
		50	$5{\cdot}83_{0}\cdot10^{-5}$	$1{\cdot}37_{0}$	$7{\cdot}1_{1}$
	2		$5{\cdot}99_{6}\cdot10^{-5}$	$1{\cdot}22_{1}$	$6{\cdot}4_{7}$
	3		$6{\cdot}11_{7}\cdot10^{-5}$	$1{\cdot}14_{2}$	$6{\cdot}1_{8}$
	4	20	$6{\cdot}24_{1}\cdot10^{-5}$	$1{\cdot}02_{7}$	$5{\cdot}6_{7}$
	6		$6{\cdot}29_{1}\cdot10^{-5}$	$0{\cdot}952_{3}$	$5{\cdot}3_{0}$
	23	30	$6{\cdot}26_{6}\cdot10^{-5}$	$0{\cdot}776_{7}$	$4{\cdot}3_{1}$
	24	10	$6{\cdot}47_{0}\cdot10^{-5}$	$0{\cdot}772_{7}$	$4{\cdot}4_{1}$
Präparat Nr. 3 (Spinngeschwindigkeit = 0·9 m/min).					
$C = 2{\cdot}22$		30	$5{\cdot}29_{3}\cdot10^{-5}$	$2{\cdot}86_{8}$	$16{\cdot}0_{7}$
	1	5	$5{\cdot}40_{2}\cdot10^{-5}$	$1{\cdot}98_{0}$	$11{\cdot}3_{3}$
	3	20	$7{\cdot}025\cdot10^{-5}$	$0{\cdot}666_{2}$	$4{\cdot}9_{6}$
	5	40	$7{\cdot}45_{9}\cdot10^{-5}$	$0{\cdot}573_{2}$	$4{\cdot}5_{3}$
	24	40	$7{\cdot}64_{1}\cdot10^{-5}$	$0{\cdot}403_{4}$	$3{\cdot}2_{6}$
	26	40	$7{\cdot}673\cdot10^{-5}$	$0{\cdot}3918$	$3{\cdot}1_{8}$
Präparat Nr. 4 (Spinngeschwindigkeit = 50 m/min).					
$C = 2{\cdot}65$		45	$4{\cdot}93_{7}\cdot10^{-5}$	$2{\cdot}87_{6}$	$15{\cdot}6_{2}$
	1	30	$4{\cdot}91_{7}\cdot10^{-5}$	$2{\cdot}39_{9}$	$12{\cdot}5_{0}$
	2		$4{\cdot}70_{0}\cdot10^{-5}$	$2{\cdot}31_{8}$	$11{\cdot}5_{3}$
	3	40	$4{\cdot}85_{7}\cdot10^{-5}$	$1{\cdot}78_{1}$	$9{\cdot}1_{6}$
	5	35	$5{\cdot}57_{6}\cdot10^{-5}$	$1{\cdot}19_{3}$	$7{\cdot}0_{4}$
	24		$5{\cdot}421\cdot10^{-5}$	$0{\cdot}965_{4}$	$5{\cdot}5_{4}$
	25	10	$5{\cdot}644\cdot10^{-5}$	$0{\cdot}926_{3}$	$5{\cdot}5_{4}$
Präparat Nr. 5 (Spinngeschwindigkeit = 90 m/min).					
$C = 2{\cdot}42$		30	$5{\cdot}25_{8}\cdot10^{-5}$	$1{\cdot}93_{6}$	$10{\cdot}7_{8}$
		35	$5{\cdot}05_{1}\cdot10^{-5}$	$1{\cdot}90_{9}$	$10{\cdot}2_{1}$
	2		$5{\cdot}07_{2}\cdot10^{-5}$	$1{\cdot}85_{1}$	$9{\cdot}9_{4}$
	3	30	$4{\cdot}95_{0}\cdot10^{-5}$	$1{\cdot}74_{1}$	$9{\cdot}1_{3}$
	4	55	$5{\cdot}03_{1}\cdot10^{-5}$	$1{\cdot}69_{1}$	$9{\cdot}0_{1}$
	6		$4{\cdot}87_{1}\cdot10^{-5}$	$1{\cdot}67_{1}$	$8{\cdot}6_{2}$
	24	10	$4{\cdot}95_{0}\cdot10^{-5}$	$1{\cdot}68_{2}$	$8{\cdot}8_{2}$
	25	30	$5{\cdot}51_{8}\cdot10^{-5}$	$1{\cdot}32_{0}$	$7{\cdot}7_{1}$

Tabelle 2.

	Sorptionsisotherme			
	Relative Feuchtigkeit in Prozent	Absorbierte Feuchtigkeitsmenge in Prozent		
Nr. 1 (Spinngeschwindigkeit = 1 m/Min.)	9·26	2·68		
	20·62	4·66		
	31·57	6·81		
	43·35	8·60		
	62·09	11·64		
	92·40	27·76		
Nr. 2 (Spinngeschwindigkeit = 3 m/Min.)	18·73	4·61		
	39·36	8·45		
	55·99	11·26		
	79·97	17·78		
	93·87	31·61		
		Nr. 3 (Spinngeschwindigkeit = 0·9 m/Min.)	Nr. 4 (Spinngeschwindigkeit = 50 m/Min.)	Nr. 5 (Spinngeschwindigkeit = 90 m/Min.)
	15·79	3·78	3·49	3·35
	37·25	6·30	6·23	5·92
	53·88	9·24	9·23	9·02
	70·13	12·92	12·96	12·63
	86·93	19·54	17·21	19·07

Tabelle 3.

Präparat Nr.	Spinngeschwindigkeit (m/min)	π-Wert
1	1	0
2	3	41·2
3	0·9	0
4	50	78·3
5	90	86·0

sowie $-(d\zeta/dt)$ größer im Vergleich mit der Probe, die bei größerer Spinngeschwindigkeit (3 m/min) gesponnen worden ist, also, in der der micellare Parallelitätsgrad höher ist.

Die Hygroskopizität einer der beiden Proben ist aber von der der anderen, bei dem so kleinen Unterschied der Spinngeschwindigkeit (also des Grades der Kristallitenparallelität) nicht zu unterscheiden (Abb. 2).

Die obengenannte Beziehung zwischen dem ζ-Potential sowie dessen Erniedrigungsgeschwindigkeit und dem Grade der Kristallitenparallelität ist noch deutlicher zu erkennen (Abb. 3), beim Vergleich

der Präparate Nr. 3, 4 und 5, die voneinander mit Hilfe der Spinngeschwindigkeit (bzw. des Grades der Kristallitenparallelität) noch schärfer unterschieden werden.

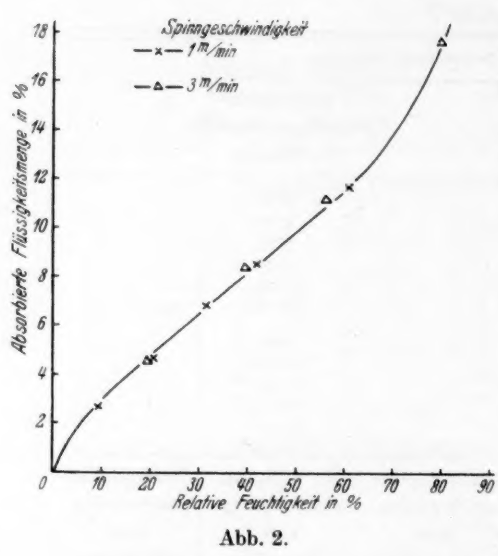


Abb. 2.

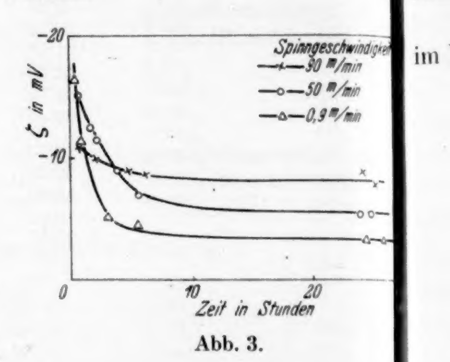


Abb. 3.

Wie im folgenden gezeigt wird, wird also die relative Abnahme des ζ-Potentials $\zeta_0 - \zeta_\infty / \zeta_0$ mit zunehmender Spinngeschwindigkeit bzw. steigender Kristallitenparallelität in der Probe verkleinert.

Präparat	Spinngeschwindigkeit m/Min.		π-Wert	ζ_0[1]	ζ_∞
1	1	81·12	0	14·94	2·82
2	3	52·52	41·2	9·29	4·41
3	0·9	80·14	0	16·07	3·19
4	50	64·53	78·3	15·62	5·54
5	90	28·47	86·0	10·78	7·71

Die Hygroskopizität dieser letzteren drei Proben läßt sich nun voneinander deutlich unterscheiden und liegt, wie zu erwarten, um so niedriger, je größer die Spinngeschwindigkeit bzw. je höher der micellare Parallelitätsgrad ist (siehe Abb. 4).

Es sei gestattet, an dieser Stelle kurz auf die theoretische Betrachtung dieser Beziehung zwischen der Kristallitenparallelität und dem ζ-Potential bei Hydratcellulose einzugehen.

Es läßt sich im allgemeinen erwarten, daß bei den hochmolekularen Verbindungen mit micellarer Struktur die Restvalenzen auf der Micellaroberfläche mit steigendem Parallelitätsgrade der Kri-

[1]) 30 Minuten nach dem Eintauchen.

stallite einander stärker absättigen, so daß sich die Grenzflächenenergie bzw. Adsorptionskraft damit erniedrigt. Der Hauptgrund für diese Tatsache ist natürlich darin zu suchen, daß die spezifische freie Oberfläche, d. h. also der Kapazitätsfaktor der Grenzflächenenergie mit zunehmendem Orientierungsgrade der Kristallite abnimmt.

Wenn die Adsorptionskräfte zwischen Adsorptiv und Adsorbens im Vergleich mit den Micellarkräften schwächer sind, sind aber keine

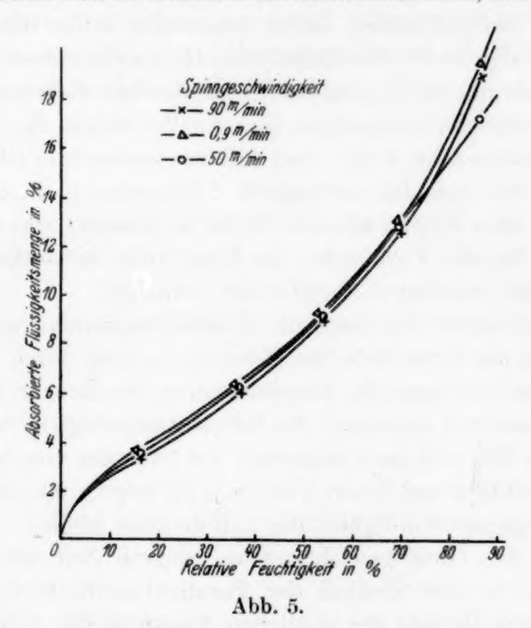


Abb. 5.

Einflüsse der Kristallitenparallelität auf das Adsorptionsgleichgewicht zu erwarten.

So müßten z. B. bei der Hydratation von Hydratcellulose die auf der Micellaroberfläche derselben befindlichen polaren *OH*-Gruppen, welche in wasserfreiem Zustande unter Zusammenfügung der Micelle aufeinander wirken, nun die noch stärker polaren Wasserdipole elektrostatisch sehr stark anziehen, so daß das gleiche Hydratationsgleichgewicht erreicht ist, wenn sich die ganze Micellaroberfläche gleichmäßig mit einer Hydrathülle bedeckt hat, unabhängig davon, ob der Parallelitätsgrad der Micelle höher oder niedriger ist.

Während aber nach der älteren Theorie der individuellen Micellen die Parallelitätserhöhung der Micellen nichts anderes als die Verminde-

rung der freien Micellaroberfläche ist, bedeutet diese Erhöhung nach der neueren Micellartheorie der durchgehenden Hauptvalenzketten die Erweiterung der gittermäßig geordneten — kristallisierten — Bereiche, in denen die Restvalenzen einander so gut absättigen, daß sich nur ein schwaches elektrisches Feld auf Kosten der nichtkristallisierten Bereiche bildet, in denen die Restvalenzen der Hauptvalenzketten nur teilweise abgesättigt sind, demzufolge ihr Feld sehr stark ist. Mithin läßt sich erwarten, daß sich das ζ-Potential an der Grenzfläche der hochpolymeren Stoffe gegenüber z. B. Wasser mit zunehmendem Grade der Parallelität der Hauptvalenzketten erniedrigt, da dabei nicht nur der Kapazitätsfaktor, sondern auch der Intensitätsfaktor der Grenzflächenenergie, also die Feldstärke der Kristalloberfläche, abgeschwächt wird. Das könnte wahrscheinlich der Grund sein dafür, daß sich das anfängliche ζ-Potential (d. h. das Potential gleich nach dem Eintauchen der Probe in Wasser), das ein empfindliches Maß für die Feldstärke der Oberfläche darstellen soll, durch Erhöhung der micellaren Parallelität erniedrigt.

Da aber durch Erhöhung der Kristallitenparallelität bzw. durch Erweiterung der kristallisierten Bereiche, mithin durch Verfestigung des micellaren Gefüges, die Durchdringung der inneren Struktur mit dem Lösungsmittel und somit der Solvatationsvorgang verzögert werden muß, so läßt sich auch erwarten, wie nach der von dem einen der Verfasser früher abgeleiteten Theorie[1]) zu folgern ist, daß damit die Erniedrigungsgeschwindigkeit des ζ-Potentials kleiner wird und zur Erreichung des Gleichgewichtswertes längere Zeit erforderlich ist. Den Grund für den Einfluß der Parallelitätserhöhung der Micelle auf den obigen Verlauf der zeitlichen Abnahme des ζ-Potentials von Hydratcelluloseproben gegenüber Wasser kann man auch auf diese Weise gut erklären.

Wenn die Sorptionsmenge bei niedrigerem (z. B. bei 20 bis 30%igem) relativem Dampfdruck zum Vergleich herangezogen wird, so sieht man, daß die Ergebnisse der Hygroskopizität der Proben auch mit dem oben Gesagten gut im Einklang stehen; während bei niedrigerem Dampfdruck, wie auch Sheppard u. a. gemeint haben[2]), die Oberflächenaktivität also der durch den primären (chemischen)

---

[1]) K. Kanamaru, Kolloid-Z. **77** (1936) 351. K. Kanamaru und S. Ueno, Kolloid-Z. **79** (1937) 77. K. Kanamaru, T. Takada und K. Maeda, Kolloid-Z. **84** (1938) 42. [2]) S. E. Sheppard und P. T. Newsome, Ind. Eng. Chem. **26** (1934) 285.

Faktor verursachte Dampfaufnahmevorgang die entscheidende Rolle spielt, tritt bei dem dem Sättigungspunkt nahen Dampfdruck der durch die Kapillarkondensation verursache Dampfaufnahmevorgang am stärksten hervor; daher ist keine direkte Beziehung zwischen dem Ergebnisse der Sorptionsmenge bei so hohem Dampfdruck und dem des ζ-Potentials zu erwarten (siehe Abb. 4).

Es ist hier zu betonen, daß die bei verschiedenen Spinngeschwindigkeiten gesponnenen Kunstseidenproben, deren hygroskopische Eigenschaften voneinander nicht scharf unterscheidbar sind, elektrokinetisch also mit Hilfe des ζ-Potentials ebenso scharf wie röntgenographisch unterschieden werden können.

Untersuchungen über die Oberflächenleitfähigkeit. I.

Über die Oberflächenleitfähigkeit der Cellulose und deren Derivate in Beziehung zu ihrer Lyophilie.

Von

K. Kanamaru und **T. Takada.**

(Aus dem Laboratorium für Cellulosechemie der Technischen Hochschule zu Tokio.)

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 13. 11. 39.)

1. Es wurden die Oberflächenleitfähigkeit und deren zeitliche Veränderung an der Grenzfläche von Nitrocellulose, sowie von Glas in einigen polaren Flüssigkeiten (Wasser, Methyl- und Äthylalkohol) im Zusammenhang mit ihrer Quellungsfähigkeit gemessen.

2. Es wurde gefunden, daß der Solvatationsvorgang an der Grenzfläche auf die Oberflächenleitfähigkeit und deren zeitliche Änderung einen großen Einfluß ausübt.

3. Aus den Versuchsergebnissen wurde der Schluß gezogen, daß die Entstehung der Oberflächenleitfähigkeit nicht nur, wie man gewöhnlich annimmt, in der Ionendoppelschicht, sondern auch in der Dipoldoppelschicht (Solvatschicht) an der Grenzfläche ihren Ursprung hat.

Die Theorien über die Oberflächenleitfähigkeit sind bis jetzt auf Grund der Ionendoppelschichttheorie entwickelt worden[1]). Die Gültigkeit der so von vielen Forschern rein theoretisch abgeleiteten Formeln ist bis jetzt nicht experimentell bestätigt worden.

Da aber, wie die Autoren früher erwähnt haben[2]), anzunehmen ist, daß die Entstehung der elektrokinetischen Phänomene ihren Ursprung nicht nur, wie üblich angenommen, in der Ionendoppelschicht, sondern auch in der aus Dipolen bestehenden Doppelschicht (Dipoldoppelschicht) hat, und daß die Bildung einer Dipoldoppelschicht nicht anders als der Solvatationsvorgang ist, so läßt sich vermuten, daß der Solvatationsvorgang bei einer festen Phase bzw. die Lyophilität der letzteren nicht nur auf die elektrokinetischen Phänomene, sondern auch auf die Oberflächenleitfähigkeit einen Einfluß ausüben dürfte,

---

[1]) M. v. SMOLUCHOWSKI, Physik. Z. **6** (1905) 529. M. MOONEY, J. physic. Chem. **35** (1931) 331. J. J. BIKERMAN, Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 378. F. URBAN, H. L. WHITE und E. A. STRASSNER, J. physic. Chem. **39** (1935) 311. [2]) K. KANAMARU und T. TAKADA, Kolloid-Z. **86** (1939) 77.

da diese ihren Ursprung in der elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche hat und so mit den elektrokinetischen Phänomenen in engem Zusammenhang stehen muß.

Es wäre möglich, daß die Schwäche der bisherigen Theorien, nach denen keine experimentell bestätigten Formeln bis jetzt abgeleitet worden sind, darin zu suchen ist, daß bei ihrer Entwicklung die Dipoldoppelschicht nicht in Betracht gezogen worden ist.

Es wurde also in der vorliegenden Arbeit über die Oberflächenleitfähigkeit bzw. deren zeitliche Veränderung einiger Proben von Cellulose und deren Derivate in Beziehung zu ihren lyophilen Eigenschaften bzw. zum Solvatationsvorgang an der Grenzfläche einer jeden Probe gegenüber einigen polaren Flüssigkeiten untersucht, da davon ein Beitrag für das Verständnis der Oberflächenleitfähigkeit zu erwarten war.

Wie einer der Autoren (KANAMARU) früher gezeigt hat[1]), stellt der Wert $\frac{\varkappa_s - \varkappa_l}{C}$, wenn stets eine konstante Menge des Diaphragmamaterials für den Versuch angenommen wird, oder der Wert $\frac{\varkappa_s - \varkappa_l}{C/C' - 1}$, bei wechselnden Mengen desselben, ein relatives Maß für die Oberflächenleitfähigkeit dar. Hier ist $\varkappa_s$ die in Anwesenheit des Diaphragmamaterials gemessene spezifische Leitfähigkeit der Flüssigkeit, mit der die Zwischenräume des Diaphragmas gefüllt sind, also die, die für die Ausrechnung des ζ-Potentials benutzt wird, $\varkappa_l$ die der Flüssigkeit selbst, nämlich die in Abwesenheit des Diaphragmamaterials gemessene spezifische Leitfähigkeit der Flüssigkeit, C die Widerstandkapazität der mit dem Diaphragmamaterial gefüllten Zelle und C' die der leeren Zelle.

In der vorliegenden Arbeit wurde also der Wert $\frac{\varkappa_s - \varkappa_l}{C}$ oder $\frac{\varkappa_s - \varkappa_l}{C/C' - 1}$ experimentell bestimmt, indem die früher mitgeteilte Methodik zur Bestimmung der Werte $\varkappa_s$, $\varkappa_l$, C und C' diente.

Da aber der durch $\frac{\varkappa_s - \varkappa_l}{C}$ bzw. $\frac{\varkappa_s - \varkappa_l}{C/C' - 1}$ ausgedrückte Wert der Oberflächenleitfähigkeit nicht nur von der chemischen Stoffnatur der beiden begrenzenden Phasen also des Diaphragmamaterials und der Flüssigkeit, sondern auch von der spezifischen Oberfläche des Diaphragmas (der Grenzflächengröße) abhängt, so muß man für die Untersuchung des Einflusses der stofflichen Natur der beiden begren-

[1]) K. KANAMARU, J. Cellulose Inst., Japan 7 (1931) 62.

zenden Phasen auf die spezifische Oberflächenleitfähigkeit die Grenzflächengröße konstant halten, oder um die Grenzflächengröße verschiedener Proben zu vergleichen, immer den gleichen chemischen Stoff des Diaphragmamaterials sowie der flüssigen Phase für den Versuch gebrauchen.

So ist entweder

$$\frac{\varkappa_s - \varkappa_l}{C} = S \cdot f(F_s \cdot F_l)$$

oder

$$\frac{\varkappa_s - \varkappa_l}{C/C' - 1} = s \cdot f(F_s \cdot F_l),$$

worin S die Oberflächengröße des Diaphragmas, s die Größe der spezifischen Oberfläche derselben und F_s bzw. F_l die die Oberflächenleitfähigkeit bestimmende Grenzflächeneigenschaft, an der die Eigenschaften der festen sowie flüssigen Phase beteiligt sind, bedeuten. Bei den Celluloseproben und den unter Erhaltung der Faserstruktur erhaltenen Celluloseesterproben kann man im großen und ganzen wohl annehmen, daß die Grenzflächengröße, wenn immer eine konstante Menge des Diaphragmamaterials für den Versuch genommen wird, annähernd konstant bleibt.

So wurde in der vorliegenden Arbeit gewöhnlich eine konstante Menge (5 g) des zu untersuchenden Materials in die Zelle eingepackt und hinsichtlich der Oberflächenleitfähigkeit und deren zeitlicher Veränderung in Beziehung zur Stoffnatur der festen sowie der flüssigen Phase untersucht.

Experimenteller Teil.

1. Die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit.

Zur Messung der Leitfähigkeit der Flüssigkeiten, deren spezifische Leitfähigkeit über 10^{-6} Mho beträgt, wurde die Wheatstonesche Brücke mit Röhrenverstärker angewandt. Wenn die spezifische Leitfähigkeit etwa $10^{-6} \sim 10^{-7}$ Mho betrug, wurde statt des Telephons das Galvanometer benutzt, und die Leitfähigkeit von Flüssigkeiten mit noch niedrigerer spezifischer Leitfähigkeit (10^{-7} Mho) wurde unter Anwendung von Gleichstrom gemessen, indem der Galvanometerausschlag direkt abgelesen wurde.

Zur Bestimmung der Widerstandskapazität der Zelle wurde als Eichflüssigkeit 0·001 norm. KCl-Lösung benutzt, und der Widerstand der mit der KCl-Lösung gefüllten Zelle, wurde bei 20° C gemessen.

2. Die verwandten Diaphragmamaterialien.

a) Standardcellulose: Die amerikanischen Baumwollfasern wurden nach dem von einem der Verfasser früher mitgeteilten Verfahren[1]) gereinigt.

---

[1]) K. Kanamaru, J. Cellulose Inst. Japan **6** (1930) 261.

b) **Viscosekunstseide**: Eine Viscoseseidenprobe, die bei 3 m/min gesponnen worden war, wurde wiederholt mit kochendem, destilliertem Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen.

c) **Nitrocellulose**: Die Präparate der Nitrocellulose mit variierendem Stickstoffgehalt wurden nach dem früher von uns mitgeteilten Verfahren durch Nitrierung der gereinigten Ramiefaser mit Nitriergemischen geeigneter Zusammensetzung hergestellt und stabilisiert[1]).

d) **Glas**: Als Diaphragma wurde ein aus feinpulverigem Glaspulver bestehendes Diaphragma benutzt.

Alle obengenannten Proben wurden tagelang mit Wasser elektrodialysiert, nachdem sie gut mit Wasser gewaschen waren, um sie möglichst vollständig ionenfrei zu machen.

In Tabelle 1 sind die Werte der so erhaltenen Oberflächenleitfähigkeit an der Grenzfläche der Nitrocelluloseproben von verschiedenem Stickstoffgehalt gegenüber einigen polaren Flüssigkeiten zusammengestellt.

Tabelle 1.

Stickstoffgehalt der Nitrocellulose (in Prozent)	$(\varkappa_s - \varkappa_l)/C$ (Gleichgewichtswert bei 20° C) in H_2O	in CH_3OH	in C_2H_5OH
	$(\varkappa_l = 2{\cdot}20 \cdot 10^{-6})$	$(\varkappa_l = 3{\cdot}15 \cdot 10^{-6})$	$(\varkappa_l = 3{\cdot}58 \cdot 10^{-6})$
13·52	$0{\cdot}769 \cdot 10^{-6}$	$10{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$	$6{\cdot}62 \cdot 10^{-6}$
13·37	$1{\cdot}14 \cdot 10^{-6}$	$20{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$5{\cdot}99 \cdot 10^{-6}$
12·83	$6{\cdot}77 \cdot 10^{-6}$	$22{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$12{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$
12·00		gelöst	$20{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$

Wie daraus ersichtlich ist, ist der Wert $\frac{\varkappa_s - \varkappa_l}{C}$ für Nitrocellulose in jeder der Flüssigkeiten um so größer, je kleiner der Stickstoffgehalt der Nitrocellulose ist.

Da aber, wie die Autoren in einer der vorangehenden Mitteilungen erwähnt haben[2]), die Lyophilität der Nitrocellulose gegenüber solchen polaren Flüssigkeiten mit abnehmendem Stickstoffgehalt ansteigt, so läßt sich daraus sehr deutlich eine Symbasie zwischen dem Wert $\frac{\varkappa_s - \varkappa_l}{C}$ und der Lyophilität der festen Phase (der Nitrocellulose) ersehen.

Wie die Tabelle 2 und Abb. 1 zeigen, in denen die Ergebnisse für die zeitliche Veränderung der Werte $\frac{\varkappa_s - \varkappa_l}{C}$ der Cellulose- und Hydratcelluloseprobe in Wasser zusammengestellt sind, erhöht sich die

[1]) Vgl. Kolloid-Z. 84 (1938) 42. [2]) K. Kanamaru, T. Takada und K. Maeda, Kolloid-Z. 84 (1938) 42.

Tabelle 2.

Zeit nach dem Eintauchen der Probe		$\frac{(\varkappa_s - \varkappa_l)}{C/C' - 1}$	
Stunden	Minuten	Unter Flüssigkeitsströmung gemessen ($P = 2$ cm Hg)	Beim Stillstehen der Flüssigkeit gemessen
		Standardcellulose	
	30	$3{\cdot}05_3 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}57_5 \cdot 10^{-6}$
1	20	$3{\cdot}21_1 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}45_8 \cdot 10^{-6}$
2	30	$3{\cdot}69_5 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}94_1 \cdot 10^{-6}$
3	30	$4{\cdot}24_2 \cdot 10^{-6}$	$4{\cdot}19_0 \cdot 10^{-6}$
4	30	$4{\cdot}34_6 \cdot 10^{-6}$	$4{\cdot}34_5 \cdot 10^{-6}$
22	55	$4{\cdot}38_5 \cdot 10^{-6}$	$4{\cdot}66_7 \cdot 10^{-6}$
23	55	$4{\cdot}37_1 \cdot 10^{-6}$	$4{\cdot}45_2 \cdot 10^{-6}$
24		$4{\cdot}37_1 \cdot 10^{-6}$	$4{\cdot}45_6 \cdot 10^{-6}$
		Viscosekunstseide	
	50	$1{\cdot}99_2 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}23_5 \cdot 10^{-5}$
2		$2{\cdot}05_2 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}26_3 \cdot 10^{-5}$
3		$2{\cdot}09_6 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}25_3 \cdot 10^{-5}$
4	20	$2{\cdot}14_2 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}26_3 \cdot 10^{-5}$
6		$2{\cdot}16_0 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}24_3 \cdot 10^{-5}$
23	30	$(2{\cdot}15_1 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}19_7 \cdot 10^{-5})$
24	10	$2{\cdot}22_5 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}24_3 \cdot 10^{-5}$

Abb. 1.

Oberflächenleitfähigkeit mit der Zeit, und zwar in der Weise, daß der Kurvenverlauf dieser Steigung, dem Solvatationsvorgang an der Grenzfläche des Diaphragmamaterials parallel verläuft. Das ist auch aus dem zeitlichen Verlauf der ζ-Potentialabnahme, welche nach der Theorie des Verfassers (KANAMARU)[1]) dem Solvatationsvorgang symbat verlaufen soll, zu vermuten.

Wie die Autoren bereits erwähnt haben[2]), ist anzunehmen, daß der Solvatationsvorgang, d. h. die Bildung der Solvathülle, nichts anderes als die Bildung der Dipoldoppelschicht ist, und daß diese Doppelschicht aus der starren und der diffusen (beweglichen) Doppelschicht (Solvatschicht) besteht, und zwar in der Weise, daß diese Starrheit bzw. Beweglichkeit der Schicht von der aus ganz regelmäßig orientierten Flüssigkeitsdipolen bestehenden starren Schicht aus gegen das homogene Flüssigkeitsinnere, welches aus den in idealem Unordnungszustande, d. h. in freier thermischer Bewegung befindlichen Flüssigkeitsdipolen besteht, allmählich ab- bzw. zunimmt.

So läßt sich wohl vermuten, daß die äußere bewegliche Solvatschicht durch äußere Kräfte (z. B. bei einer starken Flüssigkeitsströmung) leicht in Unordnung gebracht werden kann.

Um ein Licht auf die Bedeutung der Solvatschicht für die Entstehung der Oberflächenleitfähigkeit zu werfen, wurde daher folgende Untersuchung ausgeführt: Die zeitliche Änderung der Oberflächenleitfähigkeit $\frac{\varkappa_s - \varkappa_l}{C/C' - 1}$ wurde an den obigen beiden Proben unter Wasserströmung konstanter Geschwindigkeit verfolgt, und die so erhaltenen Resultate mit den unter der normalen Bedingung, also beim Stillstehen der Flüssigkeit, gemessenen verglichen.

Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, wird die Oberflächenleitfähigkeit durch Fließenlassen der Flüssigkeit durch die Zelle erniedrigt, und zwar beonders stark gleich nach dem Eintauchen der Probe.

Die Differenz dieser beiden Messungsergebnisse wird aber um so kleiner, je langsamer der zeitliche Anstieg der Oberflächenleitfähigkeit wird, also, wie sich aus der obigen Folgerung vermuten läßt, je näher die Solvatation dem Gleichgewicht kommt, so daß sie zuletzt verloren geht oder sich einem kleinen Gleichgewichtswert nähert.

---

[1]) K. KANAMARU, T. TAKADA und K. MAEDA, Kolloid-Z. **84** (1938) 42.

[2]) K. KANAMARU und S. UENO, Kolloid-Z. **79** (1937) 77. K. KANAMARU und T. TAKADA, Kolloid-Z. **86** (1939) 77.

Diese durch Fließenlassen der Flüssigkeit herbeigeführte Erniedrigung verstärkt sich im allgemeinen mit der Fließgeschwindigkeit der Flüssigkeit und nähert sich allmählich dem maximalen Grenzwert.

Während aber bei nativer Cellulose schon bei der dem hydrostatischen Druck von 2 cm Wassersäule entsprechenden Fließgeschwindigkeit dieser Grenzwert erreicht ist, und die obengenannte Erniedrigung, wenn einmal der Sättigungswert der Leitfähigkeit erreicht ist, verloren geht, ist bei regenerierter Cellulose, die im Vergleich mit nativer Cellulose stärkere Hydrophilie zeigt und, bei der der Sorptions- bzw. Hydratationsvorgang länger dauert, der maximale Grenzwert der Erniedrigung selbst bei einem Druck von 8 cm Wassersäule noch nicht erreicht. Es tritt vielmehr noch eine deutliche Erniedrigung auf, auch nachdem der Gleichgewichtswert der Leitfähigkeit erreicht ist (siehe Abb. 1).

Nun läßt sich aus den obigen Ergebnissen für die durch Flüssigkeitsströmen herbeigeführte Erniedrigung der Oberflächenleitfähigkeit folgendes vermuten; diese Erniedrigung steht damit im Zusammenhang, daß ein Teil der Solvathülle (Dipoldoppelschicht), nämlich die äußere bewegliche Solvatschicht durch äußere Kräfte leicht in Unordnung gebracht wird.

Die zeitliche Erhöhung der Oberflächenleitfähigkeit und die durch Flüssigkeitsströmen herbeigeführte Erniedrigung derselben treten kaum auf bei lyophoben Material, das gegenüber der Flüssigkeit, in die es eintaucht, keine Lyophilie zeigt. Daraus läßt sich mit Bestimmtheit schließen, daß die Entstehung der Oberflächenleitfähigkeit nicht nur, wie man gewöhnlich annimmt, in der Ionendoppelschicht, sondern auch in der Solvathülle (Dipoldoppelschicht) an der Grenzfläche ihren Ursprung hat.

Aus dem engen Zusammenhang zwischen der Lyophilie einer festen Phase und der Oberflächenleitfähigkeit derselben läßt sich erwarten, daß die Oberflächenleitfähigkeit eines stark lyophilen Stoffes in solchen Flüssigkeiten, in denen der Stoff stark solvatisiert wird, und ebenso die zeitliche Erniedrigungsgeschwindigkeit der Oberflächenleitfähigkeit stark beeinflußt werden sollten durch den Trocknungsgrad der Probe, d. h. durch die Menge des in ihr zurückgehaltenen Lösungsmittels, oder mit anderen Worten, den Solvatationsgrad, den sie vor dem Eintauchen in das betreffende Lösungsmittel besaß. Das würde ganz analog sein dem Einfluß, den dieser Faktor auf das

Tabelle 3.

System	Trocknungsgrad des Diaphragmamaterials	$\varkappa_s - \varkappa_l/C$-Wert (7 Stunden nach dem Eintauchen)
Glas | Wasser	Unvollständig getrocknet. Das einen Monat lang in Wasser aufbewahrte Diaphragmamaterial wurde im Vakuum bei 50° C 3 Stunden lang getrocknet	$1 \cdot 62 \cdot 10^{-7}$
	Vollständig getrocknet. Das in der obigen Weise getrocknete Diaphragma wurde, nachdem es mit absolutem Alkohol wiederholt gewaschen worden war, bei 120° C 25 Stunden lang getrocknet	$1 \cdot 04 \cdot 10^{-7}$
Nitrocellulose | Äthylalkohol	Unvollständig getrocknet. Das Nitriergut wurde, nachdem es mit Wasser gut gewaschen worden war, im Vakuum bei 40° C 3 Stunden lang getrocknet	
	Stickstoffgehalt der Nitrocellulose	
	13·52	$6 \cdot 62 \cdot 10^{-6}$
	13·37	$5 \cdot 99 \cdot 10^{-6}$
	12·83	$12 \cdot 80 \cdot 10^{-6}$
	12·00	$20 \cdot 60 \cdot 10^{-6}$
	Vollständig getrocknet. Die in der obigen Weise getrocknete Probe wurde im Vakuum bei 50° C 20 Stunden lang getrocknet und 1 Monat lang in einem P_2O_5-Exsiccator aufbewahrt	
	Stickstoffgehalt der Nitrocellulose	
	13·52	$3 \cdot 64 \cdot 10^{-6}$
	13·37	—
	12·83	$3 \cdot 88 \cdot 10^{-6}$
	12·00	$5 \cdot 05 \cdot 10^{-6}$

ζ-Potential und dessen zeitliche Veränderung ausübt, wie ihn die Autoren früher beobachtet haben[1]). Um dieses experimentell bestätigen zu können, wurde die Oberflächenleitfähigkeit und ihre zeitliche Veränderung in Beziehung zu ihrem Trocknungsgrade untersucht, und zwar bei den Systemen Glas | Wasser und Nitrocellulose | Äthylalkohol.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Wie die vorliegenden Ergebnisse zeigen, ist sowohl beim System Glas | Wasser, wie auch beim System Nitrocellulose | Äthylalkohol die Oberflächenleitfähigkeit $\frac{\varkappa_s - \varkappa_l}{C}$ um so größer, je unvollständiger die Probe getrocknet ist.

Diese Ergebnisse sind an Hand der oben angeführten Überlegung gut erklärbar, wenn die plausible Annahme zugrunde gelegt wird, daß bei den unvollständig getrockneten Proben die aus Dipolmolekülen bestehende Solvatationsschicht schon, bevor die Proben in die betreffende Flüssigkeit eingetaucht werden, die ganze Oberfläche gleichmäßig bedeckt hat, so daß der weitere Solvatationsvorgang nach dem Eintauchen der Proben sehr langsam verläuft.

Daß die Verschiedenheit der Oberflächenleitfähigkeit der vollständig getrockneten Probe von der der unvollständig getrockneten viel stärker beim System Nitrocellulose | Äthylalkohol wie bei Glas | Wasser zum Vorschein kommt, ist gut verständlich, da die Quellungstendenz der Nitrocellulose in Äthylalkohol verglichen mit der des Glases in Wasser viel stärker ist.

---

[1]) K. Kanamaru, T. Takada und K. Maeda, Z. physik. Chem. (A) 182 (1938) 278.

Über eine Präparationsmethode für Phosphore.

Von

Ernst Streck.

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 30. 12. 39.)

1. Es wird eine neue Methode zur Präparation von Phosphoren beschrieben, die es möglich macht, unter streng konstant bleibenden Bedingungen ohne irgendwelche Verluste durch Verdampfung oder Oxydation während des Glühprozesses und je nach Wunsch unter Ausnutzung wählbarer hoher Drucke helleuchtende Phosphore auch ohne Schmelzzusatz herzustellen.

2. Der auf die Phosphorescenzeigenschaften einwirkende Einfluß der Glühdauer, der Glühtemperatur und des *Cu*-Zusatzes wird dabei untersucht und neue Feststellungen zu den bis jetzt nach der Tiegelmethode gesammelten Erfahrungen gemacht.

3. Der bei der Tiegelmethode gefundene Einfluß der Glühdauer auf das Momentan- und Dauerleuchten und der Einfluß der Glühtemperatur auf das Dauerleuchten unter sonst gleichen Bedingungen war bei unserer verlustfreien Präparationsmethode nicht erkennbar; er scheint im wesentlichen nur auf Verdampfungsverlusten zu beruhen.

Vorliegende Arbeit behandelt eine neue Methode zur Präparation von Phosphoren, mit deren Hilfe man genau definierte, namentlich für wissenschaftliche Untersuchungen brauchbare Präparate mit reproduzierbaren Eigenschaften herstellen kann. Das Verfahren wurde zunächst nur an Zinksulfidkupferphosphoren durchgeführt, es gilt aber auch in gleichem Maße für die Präparation aller anderen Phosphore, vor allem jener mit leichtflüchtigen Schwermetallzusätzen, z. B. der Selenidphosphore.

Bei der Herstellung von Phosphoren nach den bis jetzt benutzten Vorschriften[1]) und im Verlaufe der Untersuchungen der optischen und elektrischen Eigenschaften der so gewonnenen Präparate, zeigten sich gewisse Nachteile. Es ist bekannt, daß bei hoher Glühtemperatur Dämpfe aus dem Ofen entweichen; ohne Zweifel tritt immer ein gewisser Verlust an Schwefel ein, was zur Zerstörung bereits gebildeter Zentren führen kann, daneben ist vor allem das Verdampfen von

[1]) Lenard, Schmidt und Tomaschek, Handbuch der Experimentalphysik. Bd. XXIII.

Schwermetallzusätzen nie ganz zu vermeiden, abgesehen davon, daß auch Oxydationen durch den Luftsauerstoff möglich sind. Die meisten auf diesem Wege gewonnenen Phosphore enthalten immer nichtleuchtende Randpartikel, die nach der Präparation erst unter einer Ultraviolettlichtquelle herausgesucht werden müssen.

Wir haben daher die Ausgangssubstanz (Grundmaterial + Schwermetallzusatz) in kleine 0·5 bis 1 mm starke Quarzröhrchen eingeschlossen und im abgeschmolzenen Zustand präpariert. Diese Methode gestattet es, Phosphore entweder unter Ausschluß der Luft zu präparieren, da man die Quarzröhrchen während des Abschmelzens evakuieren kann, oder auch unter der Einwirkung eines bestimmten Gases, das man in die Röhrchen einbringt.

Die während des Glühprozesses auftretenden hohen Drucke können selbst bei wasserfreien Präparaten bis zu 200 Atm. betragen und werden dann noch von den Quarzröhrchen ausgehalten, was bei der kritischen Temperatur des Wassers geprüft wurde.

Es sei erwähnt, daß TIEDE und SCHLEEDE[1]) schon solche hohen Drucke bei der Präparation von Phosphoren in einem besonders konstruierten elektrischen Druckofen vorgenommen haben, wobei das den Druck erzeugende Gas von außen her dem Ofen zugeleitet wird, während wir mit unserer Methode gerade den während der Präparation auftretenden Druck ausnutzen können.

Die vorliegenden Meßreihen der *ZnSCu*-Phosphore wurden sämtliche unter dem während der Präparation auftretenden Druck der in den Quarzröhrchen eingeschlossenen Luft und der sich beim Glühen entwickelnden Gase präpariert. Wichtig war dabei, vor dem Abschmelzen der Quarzröhrchen eine sorgfältige Trocknung des *ZnS* vorzunehmen, da sonst so große Drucke auftreten können, daß ein Zerspringen des Quarzes unvermeidlich ist.

Der hohe Druck in den Quarzröhrchen wirkt günstig auf die Präparation, und man kann so auch ohne Schmelzmittel (was für manche Untersuchungen, besonders elektrischer und radioaktiver Art, erwünscht ist) gleichmäßig helleuchtende Phosphore erhalten, da die gegenüber der Tiegelmethode viel gleichmäßigere Temperaturverteilung bei der Glühung des Quarzröhrchens im Röhrenofen und nicht zuletzt der gleichmäßig hohe Druck eine gute Durchdringung des Grundmaterials mit dem Schwermetall zur Folge hat.

---

[1]) E. TIEDE und A. SCHLEEDE, Ber. dtsch. chem. Ges. **53** (1920) 1717, 1720.

Da der betreffende Phosphor so auch im abgeschlossenen Zustand für optische Untersuchungen bereitliegt, ohne zuvor mit der Luft und deren Feuchtigkeit in Berührung zu kommen, ist diese Methode vor allem auch für die Präparation von wenig luftbeständigen Phosphoren geeignet.

Zur Herstellung der *ZnSCu*-Phosphore diente reinstes Zinksulfid als Grundmaterial[1]), das der Anforderung höchsten Reinheitsgrades genügte, denn es zeigte nach 30 Minuten langem Glühen bei 1000° im abgeschmolzenen Quarzröhrchen kaum feststellbare Phosphorescenz (Nachleuchten) und nur das dem geglühten Grundmaterial *ZnS* eigene blaue Fluorescenzleuchten während der Ultraviolettbelichtung.

Die nach der oben beschriebenen Methode präparierten *ZnSCu*-Phosphore wurden mit Hilfe einer geeigneten Photometrieranordnung (Photozelle und Elektrometer) auf ihre optischen Eigenschaften untersucht, d. h. es wurde das während der Erregung mit einer konstanten Ultraviolettlichtquelle vorhandene Momentanleuchten und das nach Abschalten dieses erregenden Lichtes vom Phosphor emittierte Dauerleuchten bis zu 1 bis 2 Minuten mittels einer besonderen Registrierung messend verfolgt.

Es war nun von Interesse, den Einfluß der Herstellung auf die optischen Eigenschaften nach dieser oben dargestellten neuen Methode zu untersuchen[2]). Vor allem sollte festgestellt werden, wie unterscheiden sich nach der Präparation zwei unter genau denselben Bedingungen, d. h. mit gleichem Grundmaterial und Schwermetallzusatz bei gleicher Glühtemperatur und gleicher Glühzeit präparierte *ZnSCu*-Phosphore, wenn der eine im abgeschmolzenen Quarzröhrchen und der andere in einem einseitig offenen hergestellt werden. Bei dem letzteren wurden die von der Tiegelmethode her bekannten Vorsichtsmaßnahmen, z. B. Schutz vor allzu starkem Luftzutritt und allzu starkem Verdampfen von Metall und Schwefel beachtet. (Einführen von Schwefel in das einseitig dünner ausgezogene Ende des Röhrchens.)

In beide Röhrchen wurden gleich große Mengen des *ZnS*-Ausgangsmaterials mit 10^{-4} g *Cu* pro Gramm *ZnS* eingefüllt und die

[1]) Von der I.G.-Farbenindustrie Höchst für unsere Untersuchungen dankenswerterweise zur Verfügung gestellt. [2]) Eine sehr eingehende Untersuchung über diese Fragen bei in Tiegeln geglühten Phosphoren ist zu finden bei R. Tomaschek, Ann. Physik **65** (1921) 189.

beiden Röhrchen unter gleichen Bedingungen im elektrischen Röhrenofen 10 Minuten lang bei 1000° geglüht. Nach der Präparation wurden die beiden Phosphore gleich schnell abgekühlt (schnelle Abkühlung wirkt bekanntlich günstig auf die Ausbildung des leuchtfähigen *ZnSCu*-Phosphors; dies kann, da die Präparate ja in Quarz eingeschlossen sind, bei unserer Methode ohne weiteres durchgeführt werden).

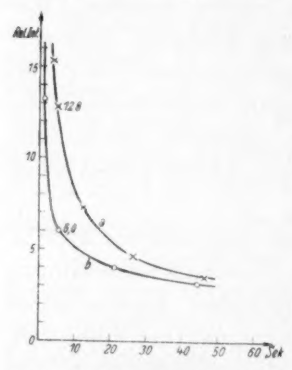


Abb. 1. Abklingung des offenen (*a*) und geschlossenen (*b*) Präparates.

Bei der optischen Messung zeigten sich Unterschiede sowohl in bezug auf das Momentanleuchten als auch auf das Nachleuchten unter stets gleicher erregender Intensität. Die geschlossene Probe zeigte ein etwas stärkeres *m*-Leuchten als die offene (relative Intensität 4·7 und 4·1); diese Unterschiede treten bei größerem Metallgehalt und längerer Glühdauer in noch weit stärkerem Maße auf.

Das *d*-Leuchten erfolgt bei dem geschlossenen Präparat ganz anders als bei dem offenen. Aus den Abklingkurven der beiden Phosphore ließen sich für 5 Sekunden nach Schluß der Erregung folgende Werte des Nachleuchtens als relative Intensität entnehmen (Abb. 1):

Phosphor I im offenen Quarzröhrchen. . . . . . 12·8
Phosphor II im geschlossenen Quarzröhrchen . . . 6·0

Der *ZnSCu*-Phosphor im abgeschlossenen Quarzrohr zeigt also infolge des Druckes eine viel größere Abklinggeschwindigkeit des *d*-Leuchtens als der im offenen Röhrchen präparierte.

Ein weiterer Versuch mit 0·2 mg *Cu* pro Gramm *ZnS* und 20 Minuten Glühzeit bei 950°, wobei absichtlich der Schutz vor Verdampfung während der Präparation etwas verringert wurde, ließ noch deutlicher die Unterschiede der optischen Eigenschaften auftreten, insbesondere in bezug auf das Momentanleuchten:

Phosphor III im offenen Röhrchen . . . . 5·3 relative Intensität
Phosphor IV im geschlossenen Röhrchen . 14·3 relative Intensität

Dabei war während der Präparation aus dem offenen Röhrchen eine erhebliche Menge an Kupfer verdampft, so daß die grüne Kupfer-

bande nur noch schwach sich ausbilden konnte und die blaue Bande des geglühten Zinksulfids merklich hervortrat[1]).

Nachdem sich hier nun gezeigt hatte, daß bei dem Glühprozeß von Phosphoren immer Verluste infolge von Verdampfung und Oxydation auftreten, sobald man nicht für völligen Abschluß des Phosphors Sorge trägt[2]), interessierte vor allem die Frage, wie sich der Einfluß der Herstellung bei den nach der oben beschriebenen neuen Methode präparierten Phosphoren auswirkt, wobei solche Verluste völlig ausgeschlossen bleiben. Es wurde zunächst der Einfluß der Glühdauer näher untersucht.

Einfluß der Glühdauer.

Nach den bis jetzt bekannten Ergebnissen, namentlich nach den Feststellungen LENARDS und TOMASCHEKS, wirkt die Glühdauer vor allem auf das Nachleuchten der Phosphore, d. h. längere Glühdauer bewirkt die Entstehung sogenannter „größerer Zentren", jener Zentren, bei denen sich eine große Zahl von Atomen (*Zn*, *S*) zusammengruppieren muß, was natürlich längere Glühzeit beansprucht. Auf einen solchen Atomkomplex kommt dann eine möglichst kleine Zahl von Schwermetallatomen, in unserem Falle *Cu*-Atomen. Dadurch tritt eine größere Energieisolation des Zentrums ein, d. h. die aufgespeicherte Energie wird auch langsamer abgegeben, der Phosphor leuchtet länger nach.

Wenn man nun ein Präparat mit sehr langer Glühzeit herstellt, so besteht andererseits leicht die Möglichkeit, daß dabei Schwermetall verdampft und daß dadurch weniger *Cu*-Atome pro Zentrum kommen und man auch so einen lang dauernden Phosphor erhalten kann. Da ein Verdampfen von Kupferzusatz bei unserer Methode nicht stattfindet, ist gerade der Einfluß der Glühdauer auf die optischen Eigenschaften von Interesse.

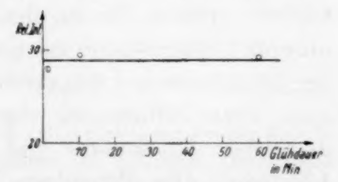


Abb. 2. Momentanleuchten der *ZnSCu*-Phosphore bei gleichem Metallgehalt und gleicher Glühtemperatur.

Es handelt sich dabei um eine Reihe von Phosphoren mit gleichem

[1]) Bei der Photometrierung wurde ausschließlich Wert auf das Leuchten der grünen α-Bande gelegt, die auch bekanntlich die Hauptbande bei gewöhnlicher Temperatur ist und das grüne Nachleuchten bewirkt. [2]) Vgl. LENARD, SCHMIDT und TOMASCHEK, Handbuch der Experimentalphysik. S. 351.

Schwermetallzusatz von 0·05 mg Kupfer pro Gramm *ZnS*, die unter gleichen Bedingungen präpariert wurden bei konstanter Glühtemperatur. Die Glühzeiten betrugen 2, 10 und 60 Minuten. Abb. 2 zeigt das Momentanleuchten dieser Phosphore in Abhängigkeit von der Glühdauer. Die gleiche Konstanz wie für das Momentanleuchten zeigt sich auch für die Abklingung (Abb. 3). Erstaunlich ist dabei, daß bei dieser Methode schon ganz kurze Glühzeiten genügen, um dieselben dauernden Phosphore zu erhalten wie bei Glühzeiten von 1 Stunde.

Außerdem wurde an einem schon präparierten Phosphor im abgeschlossenen Quarzröhrchen (es handelt sich um den Phosphor II) weitere Glühprozesse vorgenommen bei gleicher Glühtemperatur von 1000°. Dieser Phosphor wurde nochmals 30 Minuten lang bei 1000° geglüht und dabei keine Veränderung der optischen Eigenschaften festgestellt, alsdann nochmals 60 Minuten geglüht; auch hiernach konnte keine Änderung bemerkt werden.

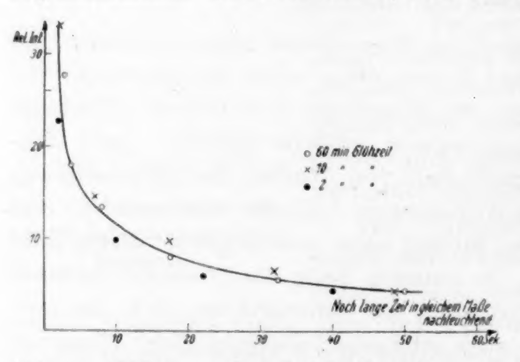


Abb. 3. Abklingung der *ZnSCu*-Phosphore bei gleichem Metallgehalt und bei gleicher Glühtemperatur.

Im Gegensatz zu der Tiegelmethode, bei der durch längeres Glühen größere Dauer des Nachleuchtens erzielt wird, war nach unserer Glühmethode im geschlossenen Quarzröhrchen kein Einfluß der Glühdauer auf die optischen Eigenschaften festzustellen. Durch ganz kurze Glühzeiten von 2 Minuten erhält man Phosphore mit demselben Momentan- und Dauerleuchten wie bei Glühzeiten von 1 Stunde. Alle Phosphore dieser Meßreihe sind noch lange nachleuchtend und klingen in vollkommen gleicher Art auf ihren Nullwert ab.

Einfluß des Schwermetallzusatzes.

Um den Einfluß der Konzentration des Kupfers auf die optischen Eigenschaften zu untersuchen, wurde eine Reihe von Phosphoren mit variierten Mengen Schwermetall pro Gramm Grundmaterial bei stets gleicher Glühdauer (10 Minuten) und gleicher Glühtemperatur

(950°) präpariert. Der Einfluß des *Cu*-Zusatzes auf das Momentanleuchten ist sehr augenfällig und aus Abb. 4 zu ersehen. Es besitzt ein Maximum etwa bei einem Metallgehalt von 0·05 mg *Cu* pro Gramm *ZnS*, um dann nach kleineren und größeren Kupfermengen wieder abzufallen. Es genügt also infolge der verlustfreien Präparation ein weit geringerer Teil des bisher üblichen Metallgehaltes von 0·1 mg *Cu* pro Gramm *ZnS* für die Bereitung des hellsten Phosphors. Bei einem Schwermetallgehalt von 0·01 mg *Cu* pro Gramm *ZnS* macht sich schon ein Einfluß der blauen Bande des geglühten *ZnS* bemerkbar, der dann bei 0·001 mg pro Gramm *ZnS* so stark wird, daß das vom Kupfer herrührende grüne Leuchten während der Ultraviolettbelichtung fast vollkommen verdrängt ist.

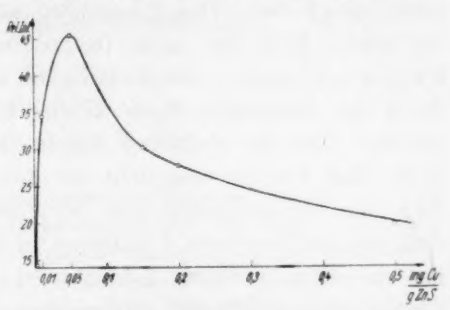


Abb. 4. Momentanleuchten der *ZnSCu*-Phosphore bei konstanter Glühtemperatur und Glühzeit präpariert.

Die Werte des Dauerleuchtens dieser Meßreihe sind in Übereinstimmung mit den bis jetzt bekannten Erfahrungen, d. h. mit zunehmendem Metallgehalt bei sonst gleichen Bedingungen macht sich auch sehr deutlich eine Abnahme des Dauerleuchtens bemerkbar.

Abb. 5. Momentanleuchten der *ZnSCu*-Phosphore bei gleichem Metallgehalt (0·2 mg *Cu*/g *ZnS*) und gleicher Glühzeit (10 Minuten).

Einfluß der Glühtemperatur.

Der Einfluß der Glühtemperatur bei unserer Methode ist für eine Phosphorreihe mit 0·2 mg *Cu* pro Gramm *ZnS* unter gleichen anderen Bedingungen (Glühzeit von 10 Minuten) in Abb. 5 dargestellt. Bei unserer Methode genügen 820° noch nicht, um den Phosphor zu präparieren; das gilt sowohl für das *m*-Leuchten als auch für das *d*-Leuchten. Bei ungefähr 900° ist der Einfluß auf das *m*-Leuchten am besten, um dann mit steigender Glühtemperatur

wieder abzusinken. Das Maximum des *m*-Leuchtens dieser Meßreihe ist infolge des hohen Druckes während der Präparation gegenüber den in Tiegeln geglühten Präparaten nach einer tieferen Temperatur verschoben. Das *d*-Leuchten wurde durch die Glühtemperatur bei dieser Meßreihe nicht feststellbar beeinflußt. Alle Phosphore klingen mit gleicher Geschwindigkeit innerhalb weniger Sekunden ab. Nach den bisherigen Beobachtungen an in Tiegeln geglühten Präparaten wird der *d*-Prozeß durch die Glühtemperatur stark beeinflußt; daß dies bei uns nicht der Fall ist, liegt jedenfalls nur daran, daß eine Verdampfung von Kupfermetall ausgeschlossen ist, und daß alle vorhandenen *Cu*-Atome in die Zentren eingebaut werden. Bei der Tiegelmethode jedoch wird dagegen immer mit steigender Glühtemperatur Metall verdampfen und dadurch auch ein Einfluß auf das *d*-Leuchten stattfinden.

Dem Leiter des Philipp-Lenard-Institutes, Herrn Prof. Dr. A. Becker, danke ich herzlich für sein großes Interesse an dieser von ihm angeregten Arbeit.

Heidelberg, Philipp-Lenard-Institut der Universität.

Über die Dissoziation der Essig-, Glykol- und Malonsäure in Glycerin—Wasser-Gemischen.

Von

Birger Adell.

(Eingegangen am 28. 12. 39.)

Nach der früher verwendeten elektrometrischen Methode[1]) wird bei 18° C der negative Logarithmus der Konzentrationskonstante pK_g der Essig- und Glykolsäuren sowie die entsprechenden Logarithmen der ersten und zweiten Dissoziationskonstanten der Malonsäure pK'_g und pK''_g in natriumchloridhaltigen Glycerin—Wasser-Gemischen mit den Glycerinkonzentrationen 0·50, 1·00, 2·00 und 3·00 Mol/l und mit einer Ionenstärke bis zu 3·01 bestimmt. Durch Extrapolation werden weiter ihre Werte bei der Ionenstärke Null ermittelt.

Der Mediumeffekt des Glycerins auf die Dissoziationskonstanten wird als Funktion teils der Ionenstärke, teils der Glycerinkonzentration untersucht.

1. Die verschiedenen Dissoziationskonstanten, Aktivitätsfunktionen und Verteilungskoeffizienten.

Den Aktivitätskoeffizienten f_g einer Ionen- oder Molekülart in einem Glycerin—Wasser-Gemisch mit $\mu > 0$ will ich im folgenden als ein Produkt

$$f_g = f_0 \cdot f^* \qquad (1)$$

schreiben[2]). f_0 soll hier den Grenzwert von f_g im fraglichen Glycerin—Wasser-Gemisch bei $\mu = 0$ bezeichnen; f^* ist also als der auf f_0 als Einheit bezogene Aktivitätskoeffizient in dem erwähnten Medium aufzufassen. Wenn bei konstanter Ionenstärke der Glyceringehalt des Mediums immer kleiner wird, nähert sich f_0 dem Wert 1 und f_g dem Aktivitätskoeffizienten f der betreffenden Ionen- oder Molekülart in Wasser.

Bei gegebener Ionenstärke erhält man aus Gleichung (1)

$$\log f_g/f = \log f_0 + \log f^*/f. \qquad (2)$$

$\log f_g/f$ und $\log f_0$ sollen als Maße für den Mediumeffekt des Glycerins benutzt werden.

Die Konzentrationskonstante einer einbasischen Säure HA in einer glycerinhaltigen Lösung mit $\mu > 0$ sei mit K_g bezeichnet und ist

---

[1]) B. Adell, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 161. [2]) Vgl. B. B. Owen, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1758.

durch folgende Gleichung mit der thermodynamischen Dissoziationskonstante K_a der Säure verbunden:

$$K_a = K_g \cdot \varphi_g. \tag{3}$$

Die Grenzwerte von K_g und φ_g sollen, wenn bei konstanter Glycerinkonzentration die Ionenstärke der Lösung gleich Null wird, K_0 bzw. φ_0 geschrieben werden. Dann geht Gleichung (3) in die folgende über

$$K_a = K_0 \cdot \varphi_0. \tag{4}$$

Für φ_g hat man

$$\varphi_g = \frac{(f_g)_H \cdot (f_g)_A}{(f_g)_{HA}}, \tag{5}$$

und da für jeden f_g-Wert Gleichung (1) gilt, läßt sich φ_g analog f_g folgendermaßen zerlegen

$$\varphi_g = \varphi_0 \cdot \varphi^*. \tag{6}$$

Wenn andererseits bei gegebener Ionenstärke die Glycerinkonzentration gleich Null wird, gehen K_g und φ_g in K_c und φ über, und man erhält

$$K_a = K_c \cdot \varphi. \tag{7}$$

Durch Kombination von (3), (6) und (7) kommt man schließlich zu dem Zusammenhang

$$pK_g/K_c = \log \varphi_g/\varphi = \log \varphi_0 + \log \varphi^*/\varphi. \tag{8}$$

Bei einer zweibasischen Säure wie der Malonsäure, lassen sich entsprechende Dissoziationskonstanten und Aktivitätsfunktionen definieren, die miteinander durch ganz analoge Gleichungen verbunden sind und die bei der ersten Dissoziationsstufe durch ′, bei der zweiten durch ″ bezeichnet werden sollen.

Es war das Ziel dieser Arbeit, den in $\log \varphi_g/\varphi$ bzw. $\log \varphi'_g/\varphi'$ und $\log \varphi''_g/\varphi''$ ausgedrückten Einfluß des Glycerins auf die Dissoziationskonstanten der Essig-, Glykol- und Malonsäure in natriumchloridhaltigen und rein wässerigen Pufferlösungen von 18° C als Funktion einerseits der Ionenstärke, andererseits der Glycerinkonzentration zu untersuchen. Auch der Grenzwert dieses Einflusses bei der Ionenstärke Null sollte ermittelt werden.

Es ist zu beachten, daß je größer der obenerwähnte Mediumeffekt ist, um so kleiner bei konstanter Ionenstärke die Konzentrationskonstante im glycerinhaltigen Medium im Verhältnis zu der entsprechenden Größe im glycerinfreien ist.

Für die Essig- und Glykolsäure waren die pK_c-Werte in natriumchloridhaltigen wässerigen Lösungen schon bestimmt, unter anderen

von LARSSON und ADELL[1]), und die pK'_c- und pK''_c-Werte der Malonsäure wurden von ADELL[2]) ermittelt. Zur Berechnung von $\log \varphi_g/\varphi$ der einbasischen Säuren wie von den entsprechenden Größen der Malonsäure muß man aber nach (8) noch die fraglichen pK_g- bzw. pK'_g- und pK''_g-Werte in den glycerinhaltigen Natriumchloridlösungen kennen.

Auf elektrometrischem Wege wurde nun bei den Essig- und Glykolsäuren die Wasserstoffionenkonzentration c_H in Pufferlösungen von folgendem allgemeinem Typus bestimmt:

$$\left.\begin{array}{l} a \text{ mol. } HB \\ b \text{ mol. } NaOH \\ c \text{ mol. } NaCl \\ g \text{ mol. Glycerin} \end{array}\right| \begin{array}{l} b \approx 0{\cdot}5 \cdot a \\ g = 0{\cdot}50,\ 1{\cdot}00,\ 2{\cdot}00,\ 3{\cdot}00. \end{array} \tag{9}$$

Nur in wenigen Fällen war b gleich etwa $2\,a/3$.

Zur Extrapolation dienten bei Essigsäure Pufferlösungen mit $0{\cdot}5 \cdot a \approx b \approx 0{\cdot}01$ und $c = 0{\cdot}03$, wie auch natriumchloridfreie Lösungen mit $0{\cdot}5 \cdot a \approx b \approx 0{\cdot}01$ bzw. $0{\cdot}005$ und $0{\cdot}002$. Bei Glykolsäure hatten die Extrapolationslösungen die Zusammensetzung $0{\cdot}5 \cdot a \approx b \approx 0{\cdot}01$ bzw. $0{\cdot}001$ und $0{\cdot}5 \cdot a \approx b \approx 0{\cdot}004$, $c \approx 0{\cdot}001$.

Für jede Glycerinkonzentration wurde dann bei der fraglichen Ionennormalität die Konzentrationskonstante K_g in derselben Weise wie K_c in wässerigen Lösungen aus c_H, a und b berechnet[1]).

Aus den obigen Definitionen der Dissoziationskonstanten und Aktivitätsfunktionen folgt weiter unmittelbar für ein gegebenes, glycerinhaltiges Medium:

$$K_a = K_g \cdot \varphi_0 \cdot \varphi^* = K_0 \cdot \varphi_0 \tag{10}$$

oder

$$K_0 = K_g \cdot \varphi^* = K_g \cdot \frac{f_H^* \cdot f_B^*}{f_{HB}^*}. \tag{11}$$

Ganz analog wie für wässerige Lösungen[2]) läßt sich (11) bei Ionenstärken kleiner als etwa 0·1 mit Hilfe der DEBYE-HÜCKELschen Theorie nach Logarithmieren folgendermaßen schreiben:

$$pK_g = pK_0 - 2\,A_g \cdot \sqrt{\mu} + B_g \cdot \mu. \tag{12}$$

Für A_g hat man:

$$A_g = \frac{1{\cdot}815 \cdot 10^6}{(D \cdot T)^{3/2}}, \tag{13}$$

d. h. A_g wird bei gegebener absoluter Temperatur T nur durch die

---

[1]) E. LARSSON und B. ADELL, Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 352; (A) **157** (1931) 342. [2]) ADELL, loc. cit.

Dielektrizitätskonstante D des betreffenden Glycerin-Wassermediums bestimmt. Zur Berechnung von A_g wurden aus den Bestimmungen von ÅKERLÖF[1]) folgende Werte der Dielektrizitätskonstante durch Interpolation ermittelt:

Glycerinkonzentration in Mol/l	0·00	0·50	1·00	2·00	3·00
Dielektrizitätskonstante	81·1	79·8	78·6	76·1	73·7

Auf B_g übt auch die Natur der Säure und der in der Lösung vorliegenden Ionen ihren Einfluß aus. Die Werte von $pK_g + 2\,A_g \cdot \sqrt{\mu}$ wurden graphisch gegen μ dargestellt, und die durch die Punkte gezogene Gerade lieferte die gesuchten pK_0- und B_g-Werte bei jeder untersuchten Glycerinkonzentration.

Zur Bestimmung der beiden Konzentrationskonstanten von Malonsäure in Glycerin—Wasser-Gemischen mit und ohne Natriumchlorid wurden Pufferlösungen benutzt, die ganz analog zusammengesetzt waren wie die von ADELL[2]) verwendeten glycerinfreien. Aus den Wasserstoffionenkonzentrationen c_1 und c_2 einer primären und einer sekundären Pufferlösung in demselben Ionenmedium und bei derselben Glycerinkonzentration wurden die K_g'- und K_g''-Werte der Säure nach den Gleichungen von SIHVONEN[3]) berechnet. Die Extrapolation zu K_0' und K_0'' wurde mit Hilfe von Gleichungen ausgeführt, die denen für glycerinfreie wässerige Lösungen ganz entsprechen[4]). Nur muß A natürlich durch A_g ersetzt werden.

Bei allen Berechnungen von Ionenstärken und Ionennormalitäten wird vorausgesetzt, daß das Natriumchlorid vollständig dissoziiert ist und daß die Natriumsalze der Carbonsäuren vollständig in Natriumionen und Anionen gespalten sind.

Im folgenden werden weiter die Verteilungskoeffizienten V verschiedener Ionen- und Molekülarten zwischen Wasser und Glycerin—Wasser-Gemischen besprochen werden. Nach der von BJERRUM und LARSSON[5]) entwickelten Theorie läßt sich V durch folgende Gleichung definieren:

$$V = cf / c_g f^*. \tag{14}$$

c und c_g sind die Konzentrationen, f und f^* die Aktivitätskoeffizienten der Ionen- oder Molekülart in zwei Lösungen mit Wasser bzw. einem Glycerin—Wasser-Gemisch als Lösungsmittel, die so gewählt

1) G. ÅKERLÖF, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 4125. 2) ADELL, loc. cit., S. 163. 3) V. SIHVONEN, Z. Elektrochem. **36** (1930) 165. 4) Vgl. ADELL, loc. cit., S. 173. 5) N. BJERRUM und E. LARSSON, Z. physik. Chem. **127** (1927) 358. E. LARSSON, Svensk Kem. Tidskrift **39** (1927) 122.

sind, daß keine Arbeit gewonnen oder verbraucht wird, wenn ein Grammion bzw. Grammolekül aus der ersten in die zweite Lösung isotherm und reversibel übergeführt wird. Der dekadische Logarithmus von V wird der Verteilungsexponent P genannt

$$P = \log V. \tag{15}$$

Die oben erwähnten Forscher haben mehrere Methoden zur experimentellen Bestimmung der Verteilungskoeffizienten angegeben. Die hier für die Wasserstoffionen benutzte elektrometrische Methode wird unten kurz erörtert.

2. Das Versuchsmaterial und die Bereitung der Lösungen.

Die glycerinhaltigen Pufferlösungen wurden mit Hilfe von Glycerin-, Säure-Natriumhydroxid- und Natriumchloridstammlösungen bereitet. Drei Glycerinpräparate, bzw. von Schuchardt, Schering-Kahlbaum und Merck bezogen, kamen zur Verwendung. Die aus ihnen bereiteten Lösungen derselben Zusammensetzung zeigten innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler dieselben Chinhydronpotentiale. Die Konzentration der Glycerinstammlösung wurde aus dem spezifischen Gewicht ermittelt. Die Glycerinpräparate wurden elektrometrisch auf ihren Gehalt an sauren oder basischen Verunreinigungen geprüft[1]). In 3·0 mol. Glycerinlösung betrug er etwa $1 \cdot 10^{-5}$ Äquivalente freier Säure pro Liter und konnte bei den Berechnungen vernachlässigt werden.

Die benutzte Essigsäure war Eisessig (Kahlbaum „pro analysi") und wurde zur Reinigung ausgefroren. Die Glykolsäure von Schering-Kahlbaum zeigte nach Trocknen im Vakuumexsiccator das Äquivalentgewicht 76·0; berechnet 76·1. Über das verwendete Wasser, das Natriumchlorid und die Malonsäure, sei auf die Arbeit von ADELL[2]) hingewiesen.

3. Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration der Pufferlösungen und des Verteilungsexponenten der Wasserstoffionen.

Zur Ermittlung der Wasserstoffionenkonzentration der untersuchten Pufferlösungen wurden die EMK der beiden Halbelemente folgender Kette mit einer 3·5 norm. Kaliumchloridlösung als Zwischenlösung bei 18° C gegen eine 3·5 norm. Kaliumchlorid-Kalomelelektrode gemessen.

$$Pt^{+} \left| \begin{array}{l} \text{Chinhydron} \\ s \text{ mol. } HCl \\ c_s \text{ mol. } NaCl \\ g \text{ mol. Glycerin} \end{array} \right| \begin{array}{l} \text{Chinhydron} \\ a \text{ mol. } HB \text{ bzw. } H_2A \\ b \text{ mol. } NaOH \\ c_p \text{ mol. } NaCl \\ g \text{ mol. Glycerin} \end{array} \left| Pt^{-} \right. \tag{16}$$

[1]) E. GÜNTELBERG und E. SCHIÖDT, Z. physik. Chem. **135** (1928) 403.

[2]) ADELL, loc. cit.

HB steht hier für eine der einbasischen Säuren, H_2A für die Malonsäure. Die Versuchslösung im rechten Halbelemente ist eine der fraglichen Pufferlösungen.

Die erwähnten EMK seien mit E^*_M und E_M und die Flüssigkeitspotentiale an der Grenze der Versuchslösungen und der Zwischenlösung mit E^*_D und E_D bezeichnet. Dann kann die Wasserstoffionenkonzentration c_H der Pufferlösung aus der Gleichung

$$p\,\frac{c_H}{s} = \frac{E^*_M - E_M + E^*_D - E_D}{0{\cdot}0577} \qquad (17)$$

berechnet werden. Es wird dabei in erster Linie angenommen, daß die Salzsäure in den Glycerin—Wasser-Gemischen vollständig dissoziiert ist. Diese Annahme wird unter anderem durch theoretische Berechnungen gestützt, die HARNED und THOMAS[1]) im Anschluß an die BJERRUMschen Ionenassoziationstheorie ausgeführt haben. Nach diesen Berechnungen kommt in Medien mit einer Dielektrizitätskonstante größer als 64 keine Assoziation der Wasserstoff- und Chloridionen vor. Zweitens ist zu beachten, daß entweder a und b, bzw. s klein gegenüber c_p bzw. c_s sein sollen, oder die in beiden Halbelementen gleiche Ionennormalität C_{Ion} selbst gering sein soll. In beiden Fällen läßt sich das Ionenmedium in diesen Halbelementen als annähernd gleich betrachten. Die Flüssigkeitspotentiale wurden nach HENDERSONS Formel ermittelt.

Die oben angegebene Methode zur Ermittelung der Wasserstoffionenkonzentration der Pufferlösungen hat den Nachteil, daß man, um die Differenz $E^*_D - E_D$ berechnen zu können, die Beweglichkeiten der Ionen in den glycerinhaltigen Versuchslösungen kennen muß. Ich habe versucht, annähernde Werte derselben zu erhalten, indem ich auch bei endlichen Konzentrationen von einer umgekehrten Proportionalität zwischen der Ionenbeweglichkeit und der relativen Viscosität der Lösung ausging[2]). Sind u_g und u_w die Beweglichkeiten eines Ions in zwei wässerigen Lösungen, die sich nur dadurch unterscheiden, daß die erste glycerinhaltig ist, die zweite nicht, so wurde u_g aus u_w nach der Gleichung

$$u_g = u_w \cdot \frac{(\eta/\eta_0)_w}{(\eta/\eta_0)_g}$$

berechnet. $(\eta/\eta_0)_w$ und $(\eta/\eta_0)_g$ sind die auf Wasser von der Versuchstemperatur (18° C) bezogenen relativen Viscositäten der glycerinfreien und glycerinhaltigen Lösungen. Die Werte von $(\eta/\eta_0)_g$ wurden direkt bestimmt, die von $(\eta/\eta_0)_w$ in der Regel durch arithmetische Interpolation aus schon vorliegenden Tabellenwerten[3])

[1]) H. S. HARNED und H. C. THOMAS, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 761.
[2]) Vgl. P. WALDEN, Das Leitvermögen der Lösungen. Leipzig 1924. Bd. I. S. 141.
[3]) Int. Crit. Tables. New York 1928. Bd. V. S. 15.

erhalten. Die Resultate der Viscositätsmessungen sind in der Tabelle 1 gesammelt. (Für $C_{\text{Ion}} = 0{\cdot}002$ stimmten die $(\eta/\eta_0)_g$-Werte mit denjenigen für $C_{\text{Ion}} = 0{\cdot}01$ innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler überein.)

Tabelle 1. Relative Viscositäten bei 18° auf Wasser bezogen.

C_{Ion}	[Glycerin]				
	0·00	0·50	1·00	2·00	3·00
0·010	1·007	1·130	1·280	1·656	2·168
0·040	(1·003)	1·136	1·285	1·658	2·168
0·11	(1·009)	1·143	1·290	1·666	2·206
0·21	(1·017)	1·149	1·305	1·691	2·237
0·51	(1·042)	1·179	1·328	1·739	2·319
1·01	(1·086)	1·237	1·402	1·833	2·445
2·01	(1·201)	1·378	1·573	2·092	2·860
3·01	(1·357)[1]	1·558	1·814	2·445	3·351

Alle Konzentrationen sind in Mol pro Liter Lösung ausgedrückt und die interpolierten Tabellenwerte in Klammern angegeben. Die letzteren gelten für reine Natriumchloridlösungen. Die experimentellen Bestimmungen wurden mit Pufferlösungen der Zusammensetzung: 0·01000 mol. $HOCOCH_3 + 0{\cdot}01000$ mol. $NaOCOCH_3 + x$ mol. $NaCl$ ausgeführt ($0{\cdot}0 \leq x \leq 3{\cdot}0$). Die resultierenden relativen Viscositäten, die auf etwa $\pm 0{\cdot}5\%$ genau sind, wurden aber auch bei den Salzsäurelösungen und den Pufferlösungen von den Glykol- und Malonsäuren benutzt. Besondere Versuche zeigten, daß ein Austausch der Essigsäure und des Acetates gegen 0·01 norm. Salzsäure die relative Viscosität nur sehr wenig (etwa 2‰) herabsetzt.

Sowohl bei der Berechnung von $(\eta/\eta_0)_g$ wie bei der Umrechnung der Konzentrationen auf andere Einheiten als Mol pro Liter Lösung, müssen die spezifischen Gewichte der Versuchslösungen bekannt sein. Die Werte der Tabelle 2 sind entweder die Resultate experimenteller Bestimmungen oder sind aus Tabellen interpoliert[2]). Im letzten Falle sind sie eingeklammert worden. Alle Werte sind auf

Tabelle 2. Das spezifische Gewicht $s_{18/4}$ der Versuchslösungen.

C_{Ion}	[Glycerin]				
	0·00	0·50	1·00	2·00	3·00
0·010	0·9991	1·0107	1·0211	1·0429	1·0638
0·040	(1·0004)	1·0111	1·0222	1·0438	1·0643
0·11	(1·0033)	1·0146	1·0248	1·0463	1·0675
0·21	(1·0074)	1·0185	1·0298	1·0507	1·0716
0·51	(1·0196)	1·0305	1·0413	1·0628	1·0836
1·01	(1·0398)	1·0507	1·0611	1·0819	1·1021
2·01	(1·0781)	1·0887	1·0996	1·1193	1·1390
3·01	(1·1153)[3]	1·1253	1·1352	1·1551	1·1742

[1]) Experimentell wurde der Wert 1·352 gefunden. [2]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Aufl. Erg.-Bd. II. S. 255. [3]) Experimentell gefundener Wert: 1·1156.

Wasser von 4° C und den leeren Raum reduziert und dürften auf etwa ±0·0003 Einheiten reproduzierbar sein.

Die interpolierten Werte gelten für reine Natriumchloridlösungen; die experimentell erhaltenen für die oben erwähnten Essigsäure-Acetat-Pufferlösungen. Wenn die Pufferkomponenten mit 0·01 norm. Salzsäure ersetzt werden, übt dies einen nur sehr kleinen Einfluß auf das spezifische Gewicht aus. Die Werte der Tabelle wurden auch für Salzsäurelösungen wie für Glykol- und Malonsäurepufferlösungen verwendet.

Nun ist die umgekehrte Proportionalität zwischen der Ionenbeweglichkeit und der Viscosität der Lösung auch bei unendlicher Verdünnung nur als eine ziemlich grobe Annäherung zu betrachten[1], und in ionenreicheren Lösungen, wie sie hier in Frage kommen, liegen die Verhältnisse noch komplizierter. Zur Kontrolle wurden deshalb in mehreren Fällen die Konzentrationskonstanten der Säuren auch aus den EMK folgender diffusionsfreien Ketten bei 18° C berechnet[2]:

Pt^+	Chinhydron Pufferlösung	Pufferlösung	*AgCl* (fest) Pufferlösung	Ag^-	(18)
Pt^+	Chinhydron *HCl*-Lösung	*HCl*-Lösung	*AgCl* (fest) *HCl*-Lösung	Ag^-	(19)

Die Versuchslösungen dieser Ketten sind mit denjenigen der beiden Halbelemente der Kette (14) identisch. Die Glycerinkonzentration und das Ionenmedium sind also in ihnen gleich.

Der Verteilungsexponent $P(H^+)$ der Wasserstoffionen zwischen Wasser und einem der hier untersuchten Glycerin—Wasser-Gemischen, kann nach LARSSON[3]) unter anderem aus der EMK E Volt folgender Kette berechnet werden:

$Pt^+\ H_2$ 1 Atm.	c_g mol. *HCl* in Glycerin + Wasser	‖	c mol. *HCl* in Wasser	$H_2\ Pt^-$ 1 Atm.	(20)

Durch den doppelten Strich wird dabei angegeben, daß das Flüssigkeitspotential zwischen den Versuchslösungen eleminiert sein soll. Bei 18° C hat man dann:

$$P(H^+) = E/0{\cdot}0577 - \log c_g/c - \log f^* + \log f, \tag{21}$$

[1]) H. ULICH und E. J. BIRR, Z. angew. Ch. 41 (1928) 443. [2]) Über die Berechnungsmethode vgl. ADELL, loc. cit., S. 169. [3]) E. LARSSON, Svensk Kem. Tidskrift 39 (1927) 122.

f^* und f sind die Aktivitätskoeffizienten der Wasserstoffionen in den beiden Lösungen, und es gilt:

$$-\log f^* = A_g \cdot \sqrt{c_g} - B_g \cdot c_g \quad \text{und} \quad -\log f = 0{\cdot}499 \cdot \sqrt{c} - B \cdot c, \qquad (22)$$

wo A_g nach Gleichung (13) zu berechnen ist.

Hier wurde c_g gleich c gewählt und Gleichung (21) folgenderweise geschrieben:

$$E/0{\cdot}0577 + (A_g - 0{\cdot}499) \cdot \sqrt{c} = F(c) = P(H^+) + (B_g - B) \cdot c. \qquad (23)$$

$P(H^+)$ ist also der Grenzwert von $F(c)$ für $c = 0$. In 3·0 mol. Glycerinlösung zeigte $F(c)$ eine regelmäßige Zunahme, wenn c abnimmt, und $P(H^+)$ wurde durch graphische Extrapolation ermittelt. In Lösungen von kleinerem Glyceringehalt, wo $F(c)$ innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler unregelmäßigere Variationen aufwies, wurde die Differenz $B_g - B$ vernachlässigt und $P(H^+)$ als Mittelwert der drei $F(c)$-Werte für $c = 0{\cdot}01$, 0·005 und 0·002 berechnet.

E wurde indirekt aus den EMK folgender Ketten ermittelt:

Pt^+	Chinhydron c_g mol. HCl g mol. Glycerin	3·5 mol. KCl	3·5 norm. KCl Hg_2Cl_2	Hg^-	(24)

Pt^+	Chinhydron c_g mol. HCl g mol. Glycerin	c_g mol. HCl g mol. Glycerin	H_2 Pt^- 1 Atm.	(25)

Die EMK der letzteren Kette wurde für g gleich 0·00, 0·50, 1·00, 2·00 und 3·00 gleich 0·7045, 0·7050, 0·7061, 0·7075 und 0·7090 V gefunden. Sie wurde mit $c_g = 0{\cdot}01000$ bestimmt. Da sie aber bei kleinen Ionenstärken von der Salzsäurekonzentration praktisch unabhängig ist[1]), wurden die angegebenen Werte auch für Lösungen mit kleinerer Salzsäurekonzentration benutzt. Die Differenzen 0·0005, 0·0016, 0·0030 und 0·0045 V können als Werte des Glycerinfehlers E_G der Chinhydronelektrode betrachtet werden. Man hat dann mit guter Annäherung:

$$E_G = 0{\cdot}0015 \cdot g. \qquad (26)$$

Werden bei einem bestimmten Glyceringehalt und bei einer gegebenen Salzsäurekonzentration die EMK der Kette (24) und das Flüssigkeitspotential an der Grenzfläche der Versuchs- und Zwischen-

[1]) F. Hovorka und W. C. Dearing, J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 446.

lösungen mit E'_M und E'_D bezeichnet, und werden die entsprechenden Größen für die rein wässerige Versuchslösung E''_M und E''_D geschrieben, so erhält man:

$$E = E'_M + E'_D - E_G - (E''_M + E''_D). \tag{27}$$

4. Die praktische Ausführung der Messungen.

Die Potentiale wurden im allgemeinen mit einem WOLFF-Potentiometer bestimmt. Nur in Lösungen mit großem Widerstand, wie in glycerinhaltigen Lösungen von kleiner Ionenstärke wurde statt dessen ein „MCFARLANE-PYE-VALVE-Potentiometer“ benutzt[1]). Die Reproduzierbarkeit der gemessenen Potentiale war durchgehend gut. Der Unterschied zwischen den Grenzwerten betrug selten 0·3 mV. — Die Versuchstemperatur war 18° ± 0·02° C.

Die Silber-Silberchloridelektroden waren nach BROWN[2]) hergestellt. Der Wasserstoff für die Wasserstoffelektroden wurde auf elektrolytischem Wege erhalten, über Kupfer bei etwa 450° C geleitet und schließlich mit der Versuchslösung gewaschen.

Zu Viscositätsmessungen diente ein in den Wasserthermostat eingetauchtes OSTWALDsches Viscosimeter. Während der Messungen mußte der Propeller des Thermostaten still bleiben. Die Zeitintervalle wurden mit einer Stoppuhr auf 0·1 Sekunden gemessen. Für destilliertes, ausgekochtes Wasser war die Ausflußzeit 109·9 ± 0·2 Sekunden.

Das spezifische Gewicht der Lösungen wurde mit einem SPRENGEL-OSTWALDschen Pyknometer von etwa 5 cm³ Volumen bestimmt.

5. Die aus den Versuchsdaten berechneten Dissoziationskonstanten, Aktivitätsfunktionen und Verteilungsexponenten.

In der Tabelle 3 sind die zur Berechnung der Konzentrationskonstanten nötigen Werte der Flüssigkeitspotentiale für abgerundete Konzentrationswerte der Lösungskomponenten nach HENDERSONs Formel berechnet. Die Tabellen 4 und 5 geben die gefundenen pK_c- und pK_g-Werte der Essig- und Glykolsäuren bei verschiedenen Ionenstärken μ und Glycerinkonzentrationen g wieder. Hier wie in allen folgenden Tabellen sind die Konzentrationen in Mol pro Liter Lösung ausgedrückt. Die pK_c-Werte der zweiten Kolumne sind Arbeiten von LARSSON und ADELL[3]) entnommen. Wenn bei gegebener Ionenstärke und gegebener Glycerinkonzentration zwei pK_c- oder pK_g-Werte verzeichnet sind, so ist die obere aus der EMK einer Kette mit, die untere mit Hilfe einer Kette ohne Flüssigkeitspotential ermittelt. Tabelle 6 enthält die entsprechenden Größen für die Malonsäure[4]). Die nach

---

[1]) Vgl. ADELL, loc. cit., S. 170. [2]) A. S. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 646. [3]) LARSSON und ADELL, loc. cit. [4]) Betreffs der einzelnen Potentialwerte und der Zusammensetzung der in den verschiedenen Fällen be-

der Gleichung (12) durch graphische Extrapolation bestimmten Konstanten der beiden einbasischen Säuren und die nach ganz analogen Gleichungen für die Malonsäure erhaltenen Konstanten, sind in der Tabelle 7 zusammengestellt. Bei Glykolsäure ist die Ionenstärke der glycerinhaltigen Extrapolationslösungen sehr klein ($\mu \leqq 0{\cdot}01$) und die Anzahl dieser Lösungen so gering, daß die pK_0- und B_g-Werte dieser Säure unsicherer als die der Essigsäure sein müssen. Deshalb sind hier nur die pK_0-Werte, und zwar in Klammern angegeben.

Aus den erhaltenen Dissoziationskonstanten lassen sich die Werte der $p\varphi$-Funktionen wie auch die von $\log \varphi_g/\varphi$, $\log \varphi_0$ und $\log \varphi^*/\varphi$ der Essig- und Glykolsäuren und die der entsprechenden Funktionen der Malonsäure bei verschiedenen Ionenstärken und Glycerinkonzentrationen ermitteln. Sie sind in den Tabellen 8 bis 11 verzeichnet. Die $p\varphi^*$- und $\log \varphi^*/\varphi$-Werte der Glykolsäure sind eingeklammert worden, da bei ihrer Berechnung die hier etwas unsichereren pK_0-Werte gebraucht wurden. Für Malonsäure habe ich bei $0{\cdot}01 \geqq \mu \geqq 0{\cdot}003$ die $p\varphi'$-, $p\varphi''$- wie die $p\varphi'_g$- und $p\varphi''_g$-Werte mit Hilfe der Extrapolationsgleichungen ermittelt. Diese Werte und die aus ihnen hervorgehenden Aktivitätsfunktionen sind ebenso in Klammern angegeben.

Schließlich enthält die Tabelle 12 die gefundenen Werte des Verteilungsexponenten und -koeffizienten der Wasserstoffionen und die für ihre Berechnung nach den Gleichungen (23) und (27) nötigen Daten.

Tabelle 3. Nach Hendersons Formel berechnete Werte von E_D und E_D^*.
I. Versuchslösungen der Zusammensetzung:
x mol. $HB + x$ mol. $NaB + y$ mol. $NaCl + g$ mol. Glycerin.

		E_D bei g:				
x	y	0·00	0·50	1·00	2·00	3·00
0·002	—	1·2	1·2	1·2	1·2	1·3
0·005	—	1·1	1·1	1·1	1·1	1·2
0·004	0·001	1·0	1·0	1·1	1·1	1·1
0·01	—	1·0	1·0	1·0	1·0	1·1
0·01	0·03	—	0·5	0·6	0·6	0·7
0·01	0·10	−0·1	0·0	0·1	0·2	0·3
0·01	0·20	−0·6	−0·5	−0·4	−0·2	0·0
0·01	0·50	−1·6	−1·4	−1·3	−1·0	−0·7
0·01	1·00	−2·9	−2·6	−2·4	−1·9	−1·5
0·01	2·00	−4·3	−3·9	−3·6	−3·0	−2·4
0·01	3·00	−5·2	−4·8	−4·4	−3·6	−2·9

nutzten Lösungen sei an der Dissertation des Verfassers „Über die elektrolytische Dissoziation von Dicarbonsäuren in Alkalichloridlösungen“ (Lund 1938) hingewiesen.

Tabelle 3 (Fortsetzung). II. Versuchslösungen der Zusammensetzung: x mol. $HCl + y$ mol. $NaCl + g$ mol. Glycerin.

x	y	E_D^* bei g: 0·00	0·50	1·00	2·00	3·00
0·002	—	1·1	1·2	1·2	1·2	1·2
0·005	—	1·3	1·3	1·3	1·2	1·2
0·001	0·004	1·2	1·2	1·2	1·2	1·1
0·01	—	1·6	1·5	1·4	1·3	1·3
0·01	0·03	—	1·2	1·1	1·1	1·0
0·01	0·10	0·6	0·6	0·6	0·6	0·7
0·01	0·20	0·0	0·0	0·1	0·2	0·3
0·01	0·50	−1·1	−1·0	−0·9	−0·7	−0·4
0·01	1·00	−2·5	−2·3	−2·1	−1·7	−1·3
0·01	2·00	−4·0	−3·7	−3·4	−2·8	−2·3
0·01	3·00	−5·0	−4·6	−4·2	−3·4	−2·8

Tabelle 4. pK_c- und pK_g-Werte der Essigsäure in Wasser und in Glycerin—Wasser-Gemischen.
(Die Lösungen mit $\mu \geqq 0·04$ sind natriumchloridhaltig.)

μ	pK_c	(pK_c)	pK_g für g gleich 0·50	1·00	2·00	3·00
0·0020	4·693	—	4·706	4·736	4·801	4·874
0·0051	4·667	—	4·695	4·723	4·783	4·841
0·0100	4·655	—	4·671	4·694	4·754	4·813
0·0400	—	4·613	4·631	4·653	4·710	4·766
0·110	—	4·568	4·585	4·603	4·660	4·719
—	—	—	—	4·609	—	—
0·210	—	4·531	4·548	4·572	4·632	4·689
—	—	—	—	—	—	4·696
0·510	4·500	4·502	4·523	4·549	4·607	4·674
1·01	—	4·529	4·548	4·577	4·638	4·700
2·01	4·657	4·655	4·679	4·710	4·782	4·854
—	—	—	—	—	—	4·859
3·01	4·830	4·832	4·868	4·908	4·981	5·051
	4·830	—	4·872	4·907	4·982	5·053

Tabelle 5. pK_c- und pK_g-Werte der Glykolsäure in Wasser und in Glycerin—Wasser-Gemischen.
(Die Lösungen mit $\mu = 0·0051$, 0·040, 0·100, 1·01 und 3·01 sind natriumchloridhaltig.)

μ	pK_c	(pK_c)	pK_g für g gleich 0·50	1·00	2·00	3·00
0·0021	3·761	—	3·790	3·832	3·890	3·951
0·0051	3·752	—	3·780	3·800	3·868	3·922
	3·749	—	3·771	—	—	—
0·010	3·735	—	3·759	3·784	3·848	3·910
0·040	—	3·678	—	—	—	—
0·100	—	3·630	—	—	—	—
1·01	3·558	3·555	3·594	3·621	3·681	3·749
	3·554	—	3·592	3·627	3·686	3·753
3·01	3·784	3·777	3·829	3·870	3·937	4·024
	3·784	—	3·825	3·868	3·938	4·019

Tabelle 6. pK'_g- und pK''_g-Werte der Malonsäure in natriumchloridhaltigen Glycerin—Wasser-Gemischen.

μ	pK'_g	pK''_g	μ	pK'_g	pK''_g
	$g = 0.50$			$g = 1.00$	
0·0226	2·729	5·487	0·0225	2·764	5·505
0·0526	2·699	5·383	0·0525	2·734	5·413
0·101	2·676	5·310	0·101	2·699	5·324
0·201	2·640	5·197	0·201	2·671	5·235
0·501	2·589	5·077	0·501	2·616	5·110
1·00	2·600	5·012	1·00	2·619	5·037
2·00	2·661	5·014	2·00	2·694	5·040
3·00	2·794	5·149	3·00	2·829	5·177
	$g = 2.00$			$g = 3.00$	
0·0221	2·834	5·579	0·0224	2·917	5·660
0·0521	2·820	5·486	0·0524	2·886	5·572
0·101	2·778	5·389	0·101	2·845	5·477
0·201	2·734	5·297	0·200	2·795	5·366
0·501	2·682	5·173	0·501	2·748	5·234
1·00	2·691	5·109	1·00	2·767	5·178
2·00	2·766	5·118	2·00	2·849	5·186
3·00	2·901	5·256	3·00	2·970	5·322

Tabelle 7. Durch graphische Extrapolation bestimmte Konstanten.

	Essigsäure		Glykolsäure		Malonsäure			
	pK_a bzw. pK_0	B bzw. B_g	pK_a bzw. pK_0	B bzw. B_g	pK'_a bzw. pK'_0	pK''_a bzw. pK''_0	B' bzw. B'_g	B'' bzw. B''_g
0·00 mol. Glycerin	4·735	1·60	3·816	1·32	2·802	5·666	1·49	2·11
0·50 „ „	4·757	1·62	(3·834)	—	2·848	5·738	1·57	2·20
1·00 „ „	4·786	1·59	(3·874)	—	2·889	5·756	1·45	2·38
2·00 „ „	4·848	1·70	(3·935)	—	2·954	5·843	1·82	2·52
3·00 „ „	4·918	1·73	(3·994)	—	3·046	5·942	1·75	2·80

Tabelle 8. Essigsäure.

μ	$p\varphi$	μ	$p\varphi_g$	$p\varphi^*$	$\log \varphi_g/\varphi$	$\log \varphi^*/\varphi$
$g = 0.00$		$g = 0.50$				
0·000	0·000	0·000	−0·022	0·000	0·022	0·00
0·00203	0·042	0·00201	0·029	0·051	0·013	−0·01
0·00506	0·068	0·00507	0·040	0·062	0·028	0·01
0·01010	0·080	0·01000	0·064	0·086	0·016	−0·01
0·0400	0·122	0·0401	0·104	0·126	0·018	0·00
0·110	0·167	0·110	0·150	0·172	0·017	−0·01
0·210	0·204	0·210	0·187	0·209	0·017	−0·01
0·510	0·234	0·510	0·212	0·234	0·022	0·00
1·01	0·206	1·01	0·187	0·209	0·019	0·00
2·01	0·079	2·01	0·056	0·078	0·023	0·00
3·01	−0·096	3·01	−0·135	−0·113	0·039	−0·02

Tabelle 8 (Fortsetzung).

μ	$p\varphi_g$	$p\varphi^*$	$\log \varphi_g/\varphi$	$\log \varphi^*/\varphi$
		$g = 1·00$		
0·000	−0·051	0·000	0·051	0·00
0·00201	−0·001	0·050	0·043	−0·01
0·00507	0·012	0·063	0·056	0·01
0·00998	0·041	0·092	0·039	−0·01
0·0399	0·082	0·133	0·040	−0·01
0·110	0·130	0·181	0·037	−0·01
0·210	0·163	0·214	0·041	−0·01
0·510	0·186	0·237	0·048	0·00
1·01	0·158	0·209	0·048	0·00
2·01	0·025	0·076	0·045	−0·01
3·01	−0·173	−0·122	0·077	0·03
		$g = 2·00$		
0·000	−0·113	0·000	0·113	0·00
0·00203	−0·066	0·047	0·108	−0·01
0·00506	−0·048	0·065	0·116	0·00
0·00990	−0·019	0·094	0·099	−0·01
0·0401	0·025	0·138	0·097	−0·02
0·110	0·075	0·188	0·092	−0·02
0·210	0·103	0·216	0·101	−0·01
0·510	0·128	0·241	0·106	−0·01
1·01	0·097	0·210	0·109	0·00
2·01	−0·047	0·066	0·126	0·01
3·01	−0·247	−0·134	0·151	0·04
		$g = 3·00$		
0·000	−0·183	0·000	0·183	0·00
0·00202	−0·139	0·044	0·181	0·00
0·00506	−0·106	0·077	0·174	−0·01
0·00987	−0·078	0·105	0·158	−0·03
0·0399	−0·031	0·152	0·153	−0·03
0·110	0·016	0·199	0·151	−0·03
0·210	0·044	0·227	0·160	−0·02
0·510	0·061	0·244	0·173	−0·01
1·01	0·035	0·218	0·171	−0·01
2·01	−0·121	0·062	0·200	0·02
3·01	−0·317	−0·134	0·221	0·04

Tabelle 9. Glykolsäure.

μ	$p\varphi$	μ	$p\varphi_g$	$p\varphi^*$	$\log \varphi_g/\varphi$	$\log \varphi^*/\varphi$
$g = 0·00$				$g = 0·50$		
0·000	0·000	0·000	−0·018	(0·000)	0·018	(0·00)
0·00212	0·055	0·00211	0·026	(0·044)	0·029	(0·01)
0·00512	0·065	0·00511	0·040	(0·058)	0·025	(0·01)
0·01024	0·081	0·01024	0·057	(0·075)	0·024	(0·01)
1·01	0·260	1·01	0·223	(0·241)	0·037	(0·02)
3·01	0·032	3·01	−0·011	(0·007)	0·043	(0·03)

Tabelle 9 (Fortsetzung).

μ	$p\varphi_g$	$p\varphi^*$	$\log \varphi_g/\varphi$	$\log \varphi^*/\varphi$
		$g = 1.00$		
0·000	−0·058	(0·000)	0·058	(0·00)
0·00211	−0·016	(0·042)	0·071	(0·01)
0·00511	0·016	(0·074)	0·049	(−0·01)
0·01015	0·032	(0·090)	0·049	(−0·01)
1·01	0·192	(0·250)	0·069	(0·01)
3·01	−0·053	(0·005)	0·085	(0·03)
		$g = 2.00$		
0·000	−0·119	(0·000)	0·119	(0·00)
0·00211	−0·078	(0·041)	0·133	(0·01)
0·00511	−0·052	(0·067)	0·117	(0·00)
0·01005	−0·032	(0·087)	0·113	(−0·01)
1·01	0·132	(0·251)	0·128	(0·01)
3·01	−0·122	(−0·003)	0·154	(0·04)
		$g = 3.00$		
0·000	−0·178	(0·000)	0·178	(0·00)
0·00209	−0·135	(0·043)	0·190	(0·01)
0·00509	−0·106	(0·072)	0·171	(−0·01)
0·01013	−0·094	(0·084)	0·175	(0·00)
1·01	0·065	(0·243)	0·195	(0·02)
3·01	−0·206	(−0·028)	0·238	(0·06)

Tabelle 10.

Malonsäure, erste Dissoziationsstufe.

$g = 0.50$					$g = 1.00$				
μ	$p\varphi'_g$	$p\varphi^{*\prime}$	$\log \frac{\varphi'_g}{\varphi'}$	$\log \frac{\varphi^{*\prime}}{\varphi'}$	μ	$p\varphi'_g$	$p\varphi^{*\prime}$	$\log \frac{\varphi'_g}{\varphi'}$	$\log \frac{\varphi^{*\prime}}{\varphi'}$
0·000	− 0·046	0·000	0·046	0·00	0·000	− 0·087	0·000	0·087	0·00
0·00300	(0·005)	(0·051)	(0·045)	(0·00)	0·00300	(− 0·034)	(0·053)	(0·084)	(0·00)
0·00500	(0·019)	(0·065)	(0·044)	(0·00)	0·00500	(− 0·020)	(0·067)	(0·083)	(0·00)
0·00700	(0·029)	(0·075)	(0·044)	(0·00)	0·00700	(− 0·009)	(0·078)	(0·082)	(− 0·01)
0·01000	(0·041)	(0·087)	(0·044)	(0·00)	0·01000	(0·003)	(0·090)	(0·082)	(− 0·01)
0·0226	0·073	0·119	0·047	0·00	0·0225	0·038	0·125	0·082	− 0·01
0·0526	0·103	0·149	0·032	− 0·01	0·0525	0·068	0·155	0·067	− 0·02
0·101	0·126	0·172	0·042	0·00	0·101	0·103	0·190	0·065	− 0·02
0·201	0·162	0·208	0·031	− 0·02	0·201	0·131	0·218	0·062	− 0·03
0·501	0·213	0·259	0·035	− 0·01	0·501	0·186	0·273	0·062	− 0 03
1·00	0·202	0·248	0·040	− 0·01	1·00	0·183	0·170	0·059	− 0·03
2·00	0·141	0·187	0·034	− 0·01	2·00	0·108	0·195	0·067	− 0·02
3·00	0·008	0·054	0·047	0·00	3·00	− 0·027	0·060	0·082	− 0·01

Tabelle 10 (Fortsetzung).

$g = 2{\cdot}00$					$g = 3{\cdot}00$				
μ	$p\varphi'_g$	$p\varphi^{*\prime}$	$\log \frac{\varphi'_g}{\varphi'}$	$\log \frac{\varphi^{*\prime}}{\varphi'}$	μ	$p\varphi'_g$	$p\varphi^{*\prime}$	$\log \frac{\varphi'_g}{\varphi'}$	$\log \frac{\varphi^{*\prime}}{\varphi'}$
0·000	— 0·152	0·000	0·152	0·00	0·000	— 0·244	0·000	0·244	0·00
0·00300	(— 0·097)	(0·055)	(0·147)	(— 0·01)	0·00300	(— 0·186)	(0·058)	(0·236)	(— 0·01)
0·00500	(— 0·083)	(0·069)	(0·146)	(— 0·01)	0·00500	(— 0·171)	(0·073)	(0·234)	(— 0·01)
0·00700	(— 0·073)	(0·079)	(0·146)	(— 0·01)	0·00700	(— 0·160)	(0·084)	(0·236)	(— 0·01)
0·01000	(— 0·060)	(0·092)	(0·145)	(— 0·01)	0·01000	(— 0·146)	(0·098)	(0·231)	(— 0·01)
0·0221	— 0·032	0·120	0·152	0·00	0·0224	— 0·115	0·129	0·235	— 0·01
0·0521	— 0·018	0·134	0·153	0·00	0·0524	— 0·084	0·160	0·219	— 0·03
0·101	0·024	0·176	0·144	— 0·01	0·101	— 0·043	0·201	0·211	— 0·03
0·201	0·068	0·220	0·125	— 0·03	0·200	0·007	0·251	0·186	— 0·06
0·501	0·120	0·272	0·128	— 0·02	0·501	0·054	0·298	0·194	— 0·05
1·00	0·111	0·263	0·131	— 0·02	1·00	0·035	0·279	0·207	— 0·04
2·00	0·036	0·188	0·139	— 0·01	2·00	— 0·047	0·197	0·222	— 0·02
3·00	— 0·099	0·053	0·154	0·00	3·00	— 0·168	0·076	0·223	— 0·02

Tabelle 11. Malonsäure, zweite Dissoziationsstufe.

$g = 0{\cdot}50$					$g = 1{\cdot}00$				
μ	$p\varphi''_g$	$p\varphi^{*\prime\prime}$	$\log \frac{\varphi''_g}{\varphi''}$	$\log \frac{\varphi^{*\prime\prime}}{\varphi''}$	μ	$p\varphi''_g$	$p\varphi^{*\prime\prime}$	$\log \frac{\varphi''_g}{\varphi''}$	$\log \frac{\varphi^{*\prime\prime}}{\varphi''}$
0·000	— 0·072	0·000	0·072	0·00	0·000	— 0·090	0·000	0·090	0·00
0·00300	(0·034)	(0·106)	(0·069)	(0·00)	0·00300	(0·018)	(0·108)	(0·085)	(— 0·01)
0·00500	(0·062)	(0·134)	(0·069)	(0·00)	0·00500	(0·046)	(0·136)	(0·085)	(— 0·01)
0·00700	(0·084)	(0·156)	(0·068)	(0·00)	0·00700	(0·069)	(0·159)	(0·083)	(— 0·01)
0·01000	(0·111)	(0·183)	(0·068)	(0·00)	0·01000	(0·096)	(0·186)	(0·083)	(— 0·01)
0·0226	0·179	0·251	0·070	0·00	0·0225	0·161	0·251	0·088	0·00
0·0526	0·283	0·355	0·057	— 0·02	0·0525	0·253	0·343	0·087	0·00
0·101	0·356	0·428	0·070	0·00	0·101	0·342	0·432	0·084	— 0·01
0·201	0·469	0·541	0·043	— 0·03	0·201	0·431	0·521	0·081	— 0·01
0·501	0·589	0·661	0·040	— 0·03	0·501	0·556	0·646	0·073	— 0·02
1·00	0·654	0·726	0·043	— 0·03	1·00	0·629	0·719	0·068	— 0·03
2·00	0·652	0·724	0·024	— 0·05	2·00	0·626	0·716	0·050	— 0·04
3·00	0·517	0·589	0·049	— 0·02	3·00	0·489	0·579	0·077	— 0·01
$g = 2{\cdot}00$					$g = 3{\cdot}00$				
0·000	— 0·177	0·000	0·177	0·00	0·000	— 0·276	0·000	0·276	0·00
0·00300	(— 0·064)	(0·113)	(0·167)	(— 0·01)	0·00300	(— 0·158)	(0·118)	(0·261)	(— 0·02)
0·00500	(— 0·034)	(0·143)	(0·165)	(— 0 01)	0·00500	(— 0·127)	(0·149)	(0·258)	(— 0·02)
0·00700	(— 0·010)	(0·167)	(0·162)	(— 0·02)	0·00700	(— 0·102)	(0·174)	(0·254)	(— 0·02)
0·01000	(0·021)	(0·198)	(0·158)	(— 0·02)	0·01000	(— 0·068)	(0·208)	(0·247)	(— 0·03)
0·0226	0·087	0·264	0·162	— 0·02	0·0224	0·006	0·282	0·243	— 0·03
0·0526	0·180	0·357	0·160	— 0·02	0·0524	0·094	0·370	0·246	— 0·03
0·101	0·277	0·454	0·149	— 0·03	0·101	0·189	0·465	0·237	— 0·04
0·201	0·369	0·546	0·143	— 0·03	0·200	0·300	0·576	0·212	— 0·06
0·501	0·493	0·670	0·136	— 0·04	0·501	0·432	0·708	0·197	— 0·08
1·00	0·557	0·734	0·140	— 0·04	1·00	0·488	0·764	0·209	— 0·07
2·00	0·548	0·725	0·128	— 0·05	2·00	0·480	0·756	0·196	— 0·08
3·00	0·410	0·587	0·156	— 0·02	3·00	0·344	0·620	0·222	— 0·05

Tabelle 12. **Bestimmung des Verteilungsexponenten $P(H^+)$ und des Verteilungskoeffizienten $V(H^+)$ der Wasserstoffionen zwischen Wasser- und Glycerin—Wasser-Gemischen.**

$c_g = c$	E'_M in mV	E''_M in mV bei g gleich				$F(c)$ bei g gleich			
		0·50	1·00	2·00	3·00	0·50	1·00	2·00	3·00
0·01000	332·1	333·6	335·3	339·7	343·7	0·017	0·027	0·080	0·126
0·00508	315·0	317·2	319·0	322·9	326·7	0·030	0·026	0·087	0·129
0·00203	292·6	294·0	296·1	299·8	304·3	0·018	0·036	0·077	0·130

g	0·50	1·00	2·00	3·00
$P(H^+)$	0·022	0·030	0·081	0·131
$V(H^+)$	1·05	1·07	1·20	1·35

6. Besprechung der Versuchsresultate.

Den gefundenen pK_a- und pK_0-Werten der einbasischen Säuren wie den pK'_a- und pK'_0-Werten der Malonsäure, dürfte eine Genauigkeit von $\pm 0·010$ Einheiten zuzuschreiben sein, während die pK''_a- und pK''_0-Werte der letzten Säure auf etwa $\pm 0·015$ Einheiten genau sind. Für die entsprechenden Konzentrationskonstanten sind die Genauigkeiten $\pm 0·005$ und $\pm 0·007$. Die mittleren Fehler von $\log \varphi_g/\varphi$, $\log \varphi_0$ und $\log \varphi^*/\varphi$ der Essig- und Glykolsäuren wie von $\log \varphi'_g/\varphi'$, $\log \varphi'_0$ und $\log \varphi^{*'}/\varphi'$ der Malonsäure können aus diesen Daten auf $\pm 0·007$, $\pm 0·014$ und $\pm 0·016$ geschätzt werden. Für $\log \varphi''_g/\varphi''$, $\log \varphi''_0$ und $\log \varphi^{*''}/\varphi''$ der letzten Säure sind die entsprechenden Fehler $\pm 0·010$, $\pm 0·021$ und $\pm 0·023$.

Ein Studium der gefundenen Konstanten zeigt nun erstens, daß die Ketten mit und ohne Flüssigkeitspotential für dieselbe Versuchslösung gut übereinstimmende Werte dieser Konstanten geben. Die Differenz $E^*_D - E_D$ muß man also mit guter Annäherung nach HENDERSONS Formel berechnen können.

Der Mediumeffekt ist weiter in den hier betreffenden Lösungen eine Funktion teils der Ionenstärke, teils der Glycerinkonzentration. Am übersichtlichsten sind die Verhältnisse bei den Glykol- und Malonsäuren. Für die erstere findet man nämlich:

$$\log \varphi_g/\varphi = \log K_c/K_g = k_1 \cdot g \tag{28}$$

und für die letztere:

$$\log \varphi'_g/\varphi' = \log K'_c/K'_g = k' \cdot g \tag{29}$$

bzw.

$$\log \varphi''_g/\varphi'' = \log K''_c/K''_g = k'' \cdot g, \tag{30}$$

wo k_1, k' und k'' bei gegebener Ionenstärke Konstanten sind, die ihre Werte mit dieser Ionenstärke ändern. Die Tabelle 13 zeigt die Variation von k_1, k' und k'' mit μ.

Tabelle 13.

k_1-Werte der Glykolsäure.							
μ:	0·000	0·00211	0·00511	0·0101	1·01	3·01	
1000 k_1:	5·73	6·50	5·56	5·54	6·61	7·99	
k'- und k''-Werte der Malonsäure.							
μ:	0·000	0·0100	0·0224	0·0524	0·101	0·201	0·501
1000 k':	8·14	7·70	7·90	7·24	7·11	6·21	6·47
1000 k'':	9·46	8·56	8·67	8·46	8·32	7·37	6·87
μ:	1·00	2·00	3·00				
1000 k':	6·72	7·09	7·78				
1000 k'':	7·08	6·10	7·75				

Die Gleichungen (28), (29) und (30) geben mit den obigen Konstanten die gefundenen Werte ziemlich gut wieder. Für Glykolsäure beträgt der mittlere Fehler $\pm 0{\cdot}005$, für die erste Dissoziationsstufe der Malonsäure $\pm 0{\cdot}005$ und für die zweite Dissoziationsstufe derselben Säure $\pm 0{\cdot}012$. Es ist beachtenswert, daß der Mediumeffekt auch bei unendlicher Verdünnung, d. h. auch $\log \varphi_0$ bzw. $\log \varphi_0'$ und $\log \varphi_0''$ direkt proportional mit der Glycerinkonzentration ist. Bei konstanter Glycerinkonzentration werden $\log \varphi_g/\varphi$, $\log \varphi_g'/\varphi'$ und $\log \varphi_g''/\varphi''$ mit k_1 bzw. k' und k'' proportional. Wenn die Ionenstärke von Null an zunimmt, so sinkt k' für Malonsäure anfangs, geht bei der Ionenstärke 0·3 bis 0·4 durch ein Minimum, um dann wieder zu steigen. $\log \varphi_g'/\varphi'$ muß also dieselbe allgemeine Variation mit μ zeigen. Das Minimum wird aber um so stärker ausgeprägt, je größer die Glycerinkonzentration ist. Mit k'' proportional nimmt $\log \varphi_g''/\varphi''$, wenn man die Ionenstärke erhöht, schnell ab und zeigt erst in der Nähe von $\mu = 2{\cdot}0$ wieder eine steigende Tendenz. Für Glykolsäure, wo die Messungen hauptsächlich orientierenden Zweck hatten, kann man mit Sicherheit nur behaupten, daß $\log \varphi_g/\varphi$ von der Ionenstärke 1·01 zu 3·01 stark zunimmt. $\log \varphi_g/\varphi$ läßt sich für Essigsäure bei konstanter Glycerinkonzentration folgenderweise schreiben:

$$\log \varphi_g/\varphi = k_1 \cdot g + k_2 \cdot g^2. \tag{31}$$

k_1 und k_2 liegen für die untersuchten Ionenstärken in der Nähe von 0·05 bzw. 0·004. Da Gleichungen dieser Form bei konstanter Glycerinkonzentration die Variation von $\log \varphi_g/\varphi$ mit der Ionenstärke nicht einfach überblicken lassen, sollen die genaueren k_1- und k_2-Werte

hier nicht zusammengestellt werden. Es sei nur hervorgehoben, daß, wenn man $\log \varphi_g/\varphi$ bei den vier Glycerinkonzentrationen graphisch gegen $\sqrt{\mu}$ darstellt, die Kurven ein mit größerer Glycerinkonzentration immer tieferes Minimum aufweisen, und zwar bei einer Ionenstärke von 0·1 bis 0·2. Auch $\log \varphi_0$ kann bei Essigsäure durch eine Gleichung vom obigen Typus wiedergegeben werden.

Hier sei nur kurz erwähnt, daß OWEN[1]) für den mittleren Aktivitätskoeffizienten y der Salzsäure in einem Essigsäure—Wasser-Gemisch und den Aktivitätskoeffizienten y_0 dieser Säure in einer an Salzsäure gleich konzentrierten rein wässerigen Lösung eine Relation gefunden hat, die den Gleichungen (28) bis (30) ziemlich ähnlich ist, nämlich:

$$2 \log y/y_0 = N \cdot J.$$

N bedeutet hier die Essigsäurekonzentration, in Molenbruch ausgedrückt, J ist eine Konstante, die ihren Wert mit der Salzsäurekonzentration ändert und bei einer Konzentration 0·2 bis 0·5 Mol pro Liter Lösung ein Minimum aufweist.

Tabelle 14. Vergleich der Werte von $\log \varphi_0$ bzw. $\log \varphi_0'$ und $\log \varphi_0''$ bei den drei untersuchten Säuren.

Glycerinkonzentration in Mol/l	0·50	1·00	2·00	3·00
Essigsäure	0·022	0·051	0·113	0·183
Glykolsäure	0·018	0·058	0·119	0·178
Malonsäure, 1. Dissoziationsstufe .	0·046	0·087	0·152	0·244
Malonsäure, 2. Dissoziationsstufe .	0·072	0·090	0·177	0·276

Da bei konstanter Glycerinkonzentration die Veränderung des Mediumeffektes mit der Ionenstärke bei den drei Säuren verschieden ist, scheint es am zweckmäßigsten, den Einfluß der Natur der Säure auf diesen Effekt bei der Ionenstärke Null zu studieren. Nach der Tabelle 14 nimmt dieser in der Reihe

Malonsäure 2. Dissoziationsstufe > Malonsäure 1. Dissoziationsstufe > Glykolsäure = Essigsäure

ab[2]).

[1]) B. B. OWEN, J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 1758.

[2]) Die hier benutzten pK_a-Werte der Essig- und Glykolsäuren 4·735 und 3·816, sind nicht unbedeutend kleiner als die von LARSSON und ADELL (loc. cit.) gefundenen, 4·761 und 3·835. Die Differenzen hängen sicherlich mit Extrapolationsunsicherheiten zusammen. Die ersteren pK_a-Werte sind hier jedoch vorzuziehen, da sie nach derselben Extrapolationsmethode ermittelt sind wie die für die Berechnung von $\log \varphi_0$ nötigen pK_0-Werte.

Nach der oben erwähnten Theorie der Ionenverteilungskoeffizienten von BJERRUM und LARSSON steht der zur Ionenstärke Null extrapolierte Mediumeffekt des Glycerins in nahem Zusammenhang mit den Verteilungsexponenten der Wasserstoff- und Anionen, wie der undissoziierten Moleküle der Säure. Für eine einbasische Säure HB hat man nämlich nach LARSSON[1]):

$$pK_0 - pK_a = \log \varphi_0 = P(H^+) + P(B^-) - P(HB), \qquad (32)$$

wo $P(H^+)$, $P(B^-)$ und $P(HB)$ die Verteilungsexponenten der Ionen und undissoziierten Säuremoleküle zwischen Wasser und dem fraglichen Glycerin—Wasser-Gemisch sind. $P(H^+)$ wurde nach oben experimentell bestimmt. $P(B^-)$ läßt sich in drei Glieder nach der Gleichung:

$$P(B^-) = P(B^-)_e + P(B^-)_{ue} + P(B^-)_s \qquad (33)$$

zerlegen. $P(B^-)_e$ wird von der Ionenladung, $P(B^-)_{ue}$ von anderen Molekülkräften und $P(B^-)_s$ von der Solvation hervorgerufen. Wenn man wie BJERRUM und LARSSON $P(B^-)_s$ für organische Säureanionen vernachlässigt und $P(B)_{ue}$ annähernd gleich $P(HB)$ setzt, so erhält man:

$$\log \varphi_0 = P(H^+) + P(B^-)_e. \qquad (34)$$

Bei der ersten Dissoziation der Malonsäure H_2A hat man entsprechend:

$$pK_0' - pK_a' = \log \varphi_0' = P(H^+) + P(HA^-)_e, \qquad (35)$$

bei der zweiten gilt:

$$pK_0'' - pK_a'' = \log \varphi_0'' = P(H^+) + P(A^{2-}) - P(HA^-) \qquad (36)$$

oder

$$pK_0'' - pK_a'' = \log \varphi_0'' = P(H^+) + P(A^{2-}) - P(H_2A) - P(HA^-) + P(H_2A).$$

Wenn man wieder $P(A^{2-})_{ue} = P(HA^-)_{ue} = P(H_2A)$ setzt und $P(A^{2-})_s$ wie $P(HA)_s$ vernachlässigt, so gibt die letzte Gleichung

$$\log \varphi_0'' = P(H^+) + P(A^{2-})_e - P(HA^-)_e. \qquad (37)$$

Die Werte der Tabelle 14 und die $P(H^+)$-Werte der Tabelle 12 ermöglichen somit nach den Gleichungen (34) bzw. (35) und (37) eine Berechnung des elektrischen Anteiles der Verteilungsexponenten der fraglichen Säureanionen. Die Resultate sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

---

[1]) E. LARSSON, Untersuchungen über die elektrolytische Dissoziation einiger Elektrolyte in äthylalkoholischer Lösung. Diss., Lund 1924.

Tabelle 15. $P(B^-)_e$ der Essig- und Glykolsäuren bzw. $P(HA^-)_e$ und $P(A^{2-})_e$ der Malonsäure.

Glycerinkonzentration in Mol/l	P (Anion)$_e$ 0·50	1·00	2·00	3·00
Essigsäure	0·000	0·021	0·032	0·052
Glykolsäure	−0·004	0·028	0·038	0·047
Malonsäure, einwertiges Anion . .	0·024	0·057	0·071	0·113
Malonsäure, zweiwertiges Anion .	0·074	0·117	0·167	0·258

Die Ladung der Anionen verursacht also eine mit größerer Glycerinkonzentration zunehmende Verminderung ihrer Löslichkeit in dem Glycerin—Wasser-Gemisch. Dieser Ladungseinfluß ist bei Essig- und Glykolsäure sehr nahe gleich, bei der ersten Dissoziationsstufe der Malonsäure etwas vergrößert. Seine Konstitutionsabhängigkeit ist aber wenig ausgeprägt. Nach LARSSON[1]) zeigt sich der elektrische Anteil des Verteilungsexponenten des Anions zwischen Wasser und Äthylalkohol bzw. zwischen Wasser und Alkohol—Wasser-Gemischen für eine große Anzahl Carbonsäuren ebenfalls annähernd konstitutionsunabhängig.

Wenn man aber zum zweiwertigen Malonsäureanion übergeht, so bringt die Vergrößerung der Ladung eine erhebliche Verminderung der Löslichkeit des Anions in den Glycerin—Wasser-Gemischen mit sich.

Für ein kugelförmiges Ion mit dem Radius r und der Ladung ε kann der elektrische Anteil seines Verteilungsexponenten zwischen den Medien 1 und 2 nach folgender Formel von BORN[2]) berechnet werden:

$$P(Ion)_e = \frac{0{\cdot}4343 \cdot \varepsilon^2}{2\,r\,k\,T} \cdot \left[\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1}\right]. \tag{38}$$

k ist die BOLTZMANNsche Konstante, T die absolute Temperatur und D_1 und D_2 die Dielektrizitätskonstanten der beiden Medien. Mit Hilfe dieser Gleichung könnte man umgekehrt aus den Werten der Tabelle 15 und den Dielektrizitätskonstanten des Wassers und der Glycerin—Wasser-Gemische, Werte der Ionenradien zu berechnen versuchen. Überschlagsrechnungen zeigen, daß diese Werte in dem Gebiete 1 bis 3 Å liegen und somit von der zu erwartenden Größenordnung sein würden. Nach den theoretischen Untersuchungen von

[1]) E. LARSSON, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 207. [2]) M. BORN, Z. Physik **1** (1920) 45.

BJERRUM und JÓZEFOWICZ[1]) muß man aber für die beiden Medien 1 und 2 mit verschiedenen Radien eines gegebenen Ions rechnen und die Anwendung eines Mittelwertes derselben, wie man es hier tun muß, kann mit erheblichen Unsicherheiten verbunden sein. Ich will deshalb auf die Besprechung der fraglichen r-Werte verzichten.

Sowohl für Essig- und Glykolsäure wie bei der ersten und zweiten Dissoziationsstufe der Malonsäure gilt, daß der negative Logarithmus der zur Ionenstärke Null extrapolierten Dissoziationskonstante eine lineare Funktion von $1/D$ ist, wenn mit D die Dielektrizitätskonstante des Mediums bezeichnet wird. So hat man für Essigsäure:

$$pK_0 = 2{\cdot}878 + 150{\cdot}1/D, \tag{39}$$

für Glykolsäure:

$$pK_0 = 1{\cdot}993 + 147{\cdot}6/D \tag{40}$$

und für Malonsäure:

$$pK_0' = 0{\cdot}451 + 191{\cdot}1/D \tag{41a}$$

bzw.

$$pK_0'' = 2{\cdot}942 + 221{\cdot}0/D. \tag{41b}$$

Die obigen vier Gleichungen, deren Konstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt wurden, sind für Wasser und für Glycerin—Wasser-Gemische mit einer Glycerinkonzentration

$$0{\cdot}5 \leqq g \leqq 3{\cdot}0 \text{ Mol/l}$$

aufgestellt. Die Übereinstimmung der nach ihnen berechneten Werte mit den gefundenen, geht aus der Tabelle 16 hervor. Es zeigt sich,

Tabelle 16. Vergleich zwischen den gefundenen und den nach den Gleichungen (39) bis (41) berechneten pK_0- bzw. pK_0'- und pK_0''-Werten.

Glycerinkonzentration		0·00	0·50	1·00	2·00	3·00
Dielektrizitätskonstante		81·1	79·8	78·6	76·1	73·7
Essigsäure:	pK_0, ber.	4·729	4·759	4·788	4·851	4·915
	pK_0, gef.	4·735	4·757	4·786	4·848	4·918
	Differenz	−0·006	0·002	0·002	0·003	−0·003
Glykolsäure:	pK_0, ber.	3·813	3·842	3·870	3·932	3·996
	pK_0, gef.	3·816	3·834	3·874	3·935	3·994
	Differenz	−0·003	0·008	−0·004	−0·003	0·002
Malonsäure:	pK_0', ber.	2·808	2·846	2·882	2·962	3·045
	pK_0', gef.	2·802	2·848	2·889	2·954	3·046
	Differenz	0·006	−0·002	−0·007	0·008	−0·001
Malonsäure:	pK_0'', ber.	5·667	5·711	5·753	5·846	5·941
	pK_0'', gef.	5·666	5·738	5·756	5·843	5·942
	Differenz	0·001	−0·027	−0·003	0·003	−0·001

[1]) N. BJERRUM und E. JÓZEFOWICZ, Z. physik. Chem. (A) 159 (1932) 194.

daß die Differenz nur für pK_0'' der Malonsäure in 0·50 mol. Glycerinlösung den mittleren Fehler der betreffenden Größe überschreitet.

Die von Bjerrum[1]) im Jahre 1923 gegebene, wichtige Theorie zur Berechnung des Ladungsabstandes eines zweiwertigen Säureanions aus den thermodynamischen Dissoziationskonstanten der Säure, hat, wie Bjerrum hervorhebt, mit zwei Unsicherheitsmomenten zu rechnen. Das erste ist die innermolekulare Polarisation, das zweite die Mediumveränderungen, wie Orientierung und Polarisation der Mediummoleküle, Dichteänderungen usw., in der Nähe der freien Ladung des einwertigen Säureanions. Im Jahre 1931 versuchte Ingold[2]) diese Mediumveränderungen bei der Abstandsberechnung theoretisch zu berücksichtigen, und seine Theorie wurde in vielen Arbeiten benutzt. Für die innermolekulare Polarisation wurden aber keine Korrektionen angebracht. Es ist deshalb zu erwarten, daß bei einer kurzen Säure wie der hier untersuchten Malonsäure, wo man von der innermolekularen Polarisation sicherlich nicht absehen kann, ihre Verwendung nicht unbedeutende Fehler der Abstandsberechnung mit sich bringt. Im vorigen Jahre veröffentlichten Kirkwood und Westheimer[3]) dann eine Erweiterung der Bjerrumschen Theorie unter Berücksichtigung der innermolekularen Polarisation. Sie vernachlässigen andererseits vorläufig die oben erwähnten Mediumveränderungen, deren Bedeutung nach ihrer Meinung von Ingold überschätzt worden ist. Da ihre theoretischen Berechnungen besonders bei kürzeren Säuren gute Resultate zu geben scheinen und weiter den Einfluß einer Änderung der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels auf die Differenz $pK_0'' - pK_0'$ ziemlich einfach überblicken lassen, kann es von Interesse sein, sie auf die Versuchsdaten dieser Arbeit anzuwenden.

Nach den erwähnten Autoren wird das Malonsäuremolekül annähernd als eine Kugel mit dem Radius b und der inneren Dielektrizitätskonstante D_i gleich 2·00, einem Werte in der Nähe von derjenigen der flüssigen Paraffine, betrachtet. Es wird weiter angenommen, daß die Protonen des Moleküls sich auf einem Kugel-

[1]) N. Bjerrum, Z. physik. Chem. **106** (1923) 219. [2]) C. K. Ingold J. chem. Soc. London **1931**, 2179. [3]) J. G. Kirkwood und F. H. Westheimer J. chem. Physics **6** (1938) 506. F. H. Westheimer und J. G. Kirkwood, J. chem. Physics **6** (1938) 513. Vgl. auch F. H. Westheimer und M. W. Shookhoff, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 555 und F. H. Westheimer, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 1977.

durchmesser und beide im Abstande r vom Zentrum derselben befinden. Wenn mit D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, mit R der Abstand der Protonen und mit x der Quotient $(r/b)^2$ bezeichnet wird, so wird theoretisch folgender Zusammenhang gefunden:

$$pK_0'' - pK_0' - \log 4 = \frac{\varepsilon^2}{2{\cdot}303 \cdot RkT} \cdot \left[\frac{f_1}{D} + \frac{f_2}{D_i}\right] = \Delta pK. \tag{42}$$

ε, k und T sind bzw. die Elektronenladung, die BOLTZMANNsche Konstante und die absolute Temperatur. f_1 und f_2 sind Funktionen, die hier durch folgende Gleichungen definiert werden:

$$f_1 = \frac{4\sqrt{x}}{1+x} - 2{\cdot}303 \cdot \frac{2}{\sqrt{x}} \cdot \log(1+x), \tag{43}$$

$$f_2 = 1 - 2\sqrt{x}/1+x. \tag{44}$$

Weiter gilt natürlich:

$$R = 2\,b \cdot \sqrt{x}. \tag{45}$$

Schließlich wird die effektive Dielektrizitätskonstante D_E durch die Relation

$$1/D_E = f_1/D + f_2/D_i \tag{46}$$

eingeführt.

Um den Protonenabstand R aus der Differenz $pK_0'' - pK_0'$ in einem Medium bekannter Dielektrizitätskonstante berechnen zu können, muß man erstens den Radius b kennen. Er wird aus dem nach der TRAUBEschen Regel[1]) ermittelten partiellen Molvolumen v der Säure in Wasser bestimmt. In diesem Falle findet man $v = 66{\cdot}4$ cm³ und $b = 2{\cdot}97$ Å.

Durch einfache Umformungen der Gleichungen (42) bis (46) findet man weiter:

$$\sqrt{x} \cdot D_E = \frac{\varepsilon^2}{2{\cdot}303\, bkT \cdot 2 \cdot \Delta pK}. \tag{47}$$

Wenn man nun $\sqrt{x} \cdot D_E$ bei konstantem D als Funktion von $\sqrt{x}$ graphisch wiedergibt, so kann man für einen experimentell bestimmten ΔpK-Wert nach Gleichung (47) $\sqrt{x} \cdot D_E$ berechnen, auf der Kurve den entsprechenden $\sqrt{x}$-Wert ablesen und den Protonenabstand R nach (45) ermitteln.

Für Wasser mit $D = 81{\cdot}1$ bei 18° C wurden folgende Funktionswerte errechnet:

$\sqrt{x}$:	0·60	0·70	0·705	0·71	0·80
$\sqrt{x} \cdot D_E$:	8·83	17·80	18·47	19·16	38·07.

[1]) J. TRAUBE, Ahrens' Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. 4 (1899) 255.

Die Malonsäure gab nun in Wasser von 18° C $pK''_a - pK'_a = 2{\cdot}864$, also $\Delta pK = 2{\cdot}262$. Mit $k = 1{\cdot}371 \cdot 10^{-16}$ Erg·Grad^{-1} findet man dann $\sqrt{x} \cdot D_E = 18{\cdot}46$ und $\sqrt{x} = 0{\cdot}705$, was dem Protonenabstand $R = 4{\cdot}19$ Å entspricht.

WESTHEIMER und SHOOKHOFF[1]) berechnen aus dem Molekülmodell unter der Annahme einerseits einer starren, gestreckten Kette, andererseits ganz freier Rotation die R-Werte 4·87 bzw. 4·12 Å und ermitteln aus den Dissoziationskonstanten der Säure, die den LANDOLT-BÖRNSTEINschen Tabellen entnommen sind, den R-Wert 4·10 Å.

Wenn man aus $\Delta pK = 2{\cdot}262$ den Protonenabstand nach der INGOLDschen Methode berechnet, so erhält man $R = 3{\cdot}43$ Å[2]). Dem oben gefundenen Wert 4·19 Å muß sicherlich der Vorzug gegeben werden.

$R = 4{\cdot}19 \cdot 10^{-8}$ cm gibt nach den Gleichungen (45), (43) und (44): $f_1 = 0{\cdot}7390$ und $f_2 = 0{\cdot}05795$. Mit diesen Werten erhält man so aus der Gleichung (42):

$$pK''_0 - pK'_0 = 2{\cdot}318 + 43{\cdot}8/D. \tag{48}$$

Durch Subtraktion der beiden rein empirischen Gleichungen (41a) und (41b) findet man andererseits:

$$pK''_0 - pK'_0 = 2{\cdot}491 + 29{\cdot}9/D. \tag{49}$$

Nach Gleichung (48) berechnet man für 3·00 mol. Glycerinlösung eine Logarithmendifferenz der Dissoziationskonstanten gleich 2·912, nach Gleichung (49) wird dieselbe Größe 2·896. Der gefundene Wert ist 2·896.

Die Versuchsdaten für Wasser geben also, in die theoretische Gleichung (42) eingesetzt, einen Zusammenhang zwischen der Differenz $pK''_0 - pK'_0$ und der Dielektrizitätskonstante D des Lösungsmittels, dessen Koeffizienten größenordnungsgemäß mit denjenigen der empirischen Gleichung übereinstimmen und der für 3·00 mol. Glycerinlösung einen Differenzwert berechnen läßt, der nur innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler von dem gefundenen differiert.

Für die Vorausberechnung der Änderung von $pK''_0 - pK'_0$ beim Übergang von Wasser zu einem anderen äußeren Medium, ist die ziemlich gute Übereinstimmung der beiden Koeffizienten 43·8 und 29·9 von besonderem Interesse. Man darf auch nicht vergessen, daß der empirische Wert 29·9 mit einem nicht unbedeutenden, mittleren Fehler, nämlich $\pm 8{\cdot}0$ behaftet ist.

---

[1]) WESTHEIMER und SHOOKHOFF, loc. cit. [2]) ADELL, loc. cit.

Die oben auseinandergesetzten Verhältnisse können von einem anderen Gesichtspunkt aus auch so ausgedrückt werden, daß man für Wasser und 3·00 mol. Glycerinlösung nach Gleichung (42) denselben Protonenabstand R errechnet. Wenn man nämlich in der oben angegebenen Weise aus der für die letztere Lösung gefundenen Differenz $pK_0'' - pK_0' = 2{\cdot}896$ den erwähnten Abstand ermittelt, so erhält man auch hier den Wert 4·19 Å.

Zusammenfassung.

1. Die negativen Logarithmen der Konzentrationskonstanten der Malonsäure pK_g' und pK_g'' wie die entsprechende Größe pK_g der Essig- und Glykolsäuren werden in natriumchloridhaltigen Glycerin—Wasser-Gemischen mit den Glycerinkonzentrationen 0·50, 1·00, 2·00 und 3·00 Mol/l und mit einer Ionenstärke bis zu 3·01 bestimmt. Durch Extrapolation zur Ionenstärke Null werden die Größen pK_0', pK_0'' und pK_0 erhalten.

2. Die Aktivitätsfunktionen

$$p\varphi_g' = pK_a' - pK_g' \quad \text{und} \quad p\varphi_g'' = pK_a'' - pK_g'' \quad \text{bzw.} \quad p\varphi_g = pK_a - pK_g$$

werden ermittelt, und als Maße des vom Glycerin verursachten Mediumeffektes werden die Funktionen

$$\log \varphi_g'/\varphi' \quad \text{und} \quad \log \varphi_g''/\varphi'' \quad \text{bzw.} \quad \log \varphi_g/\varphi$$

benutzt. φ_g' und φ', φ_g'' und φ'' usw. gelten dabei für zwei Lösungen mit derselben Ionenstärke, die erste glycerinhaltig, die zweite glycerinfrei.

3. Für Glykolsäure findet man bei gegebener Ionenstärke:

$$\log \varphi_g/\varphi = k_1 \cdot [\text{Glycerin}]$$

und für Malonsäure:

$$\log \varphi_g'/\varphi' = k' \cdot [\text{Glycerin}] \qquad \log \varphi_g''/\varphi'' = k'' \cdot [\text{Glycerin}],$$

wo k_1, k' und k'' Konstanten sind, die ihre Werte mit der Ionenstärke ändern. Für Essigsäure muß ein quadratisches Glied mitgenommen werden, und man hat bei konstanter Ionenstärke:

$$\log \varphi_g/\varphi = k_1 \cdot [\text{Glycerin}] + k_2 \cdot [\text{Glycerin}]^2.$$

4. Wenn die Glycerinkonzentration konstant ist, geht für Malonsäure $\log \varphi_g'/\varphi'$ bei einer Ionenstärke von etwa 0·3 bis 0·4 und $\log \varphi_g''/\varphi''$ bei etwa 2·0 durch ein Minimum. Für Essigsäure liegt das entsprechende Minimum bei der ungefähren Ionenstärke 0·1 bis 0·2.

5. Der Mediumeffekt nimmt bei der Ionenstärke Null in folgender Reihe ab:

Malonsäure, 2. Dissoziationsstufe $>$ Malonsäure, 1. Dissoziationsstufe $>$ Glykolsäure $=$ Essigsäure.

6. Der negative Logarithmus der zur Ionenstärke Null extrapolierten Dissoziationskonstante jeder der hier betreffenden Säuren ist eine lineare Funktion von $1/D$, wenn mit D die Dielektrizitätskonstante des Mediums bezeichnet wird.

7. Schließlich werden einige der Versuchsresultate vom Gesichtspunkt der Bjerrum-Larssonschen Theorie der Ionenverteilungskoeffizienten, andere mit Ausgangspunkt von der Kirkwood-Westheimerschen Theorie zur Berechnung des Protonenabstandes zweibasischer Säuren besprochen.

Bei der Ausführung dieser Arbeit ist es mir von großem Wert gewesen, die Probleme der elektrolytischen Dissoziation mit Herrn Professor Dr. E. Larsson (Gotenburg) diskutieren zu dürfen. Ich danke ihm herzlichst dafür. Ebenso danke ich den Herren Professoren Dr. S. Bodforss und Dr. L. Smith (Lund) für ihr freundliches Interesse an der Arbeit.

Lund, Chemisches Institut der Universität, Anorganische Abteilung.

Dezember 1939.

Bücherschau.

C. Häbler, Physiko-chemische Medizin nach Heinrich Schade. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1939. VIII, 224 S. 102 Abb. im Text. Brosch. 16.— RM., geb. 17.50 RM.

In seinem Buch über „Die physikalische Chemie in der inneren Medizin“ hatte Heinrich Schade eine erstmalige zusammenfassende Darstellung von physikalisch-chemischen Problemen der Physiologie und Pathologie gegeben. Das im Jahre 1923 zuletzt erschienene Werk war auf Grund seiner besonderen Bevorzugung aller klinisch wichtigen Fragen und seiner leicht faßlichen Einleitung in die allgemeine physikalische Chemie dem naturwissenschaftlich interessierten Arzt von großem Wert. In dem hier zu besprechenden Buche hat sich nunmehr C. Häbler als langjähriger Schüler Schades die Aufgabe gestellt, dessen Lehren und originelle Anschauungen erneut herauszugeben. Das Buch kann jedoch nicht im eigentlichen Sinne als neue Auflage des Schadeschen Werkes, das einen fast lehrbuchmäßigen Charakter hat, angesprochen werden. Häbler will allein die Lehre Heinrich Schades bringen, er legt daher bewußt keinen Wert auf Vollständigkeit der Darstellung und berücksichtigt fremde Literatur nur insoweit, als sie ihm zum Verständnis unbedingt notwendig scheint. So sind z. B. die allgemeinen physikalisch-chemischen Vorbemerkungen, die den ersten Kapiteln über die physikalischen Reaktionsmechanismen der Körperstoffe vorangeschickt werden, teilweise sehr knapp gehalten. Auf der anderen Seite ist dafür die Einführung in die Physiologie der Quellungsvorgänge (also Schades hauptsächliches Arbeitsgebiet) in ausführlicher und leicht faßlicher Form geschrieben.

Der Hauptteil des Buches behandelt besondere Kapitel der physiko-chemischen Pathologie. Zunächst wird hier auf die besondere Rolle des Bindegewebes hingewiesen, dessen „Organ“-Charakter Schade stets betont hat. Die physikalischen Eigenschaften wie Elastizität, Härte, Reißfestigkeit und Gleitfähigkeit werden im einzelnen mit dem jeweiligen Kolloidzustand in Zusammenhang gebracht. Durch die eigentümlichen Adsorptionsverhältnisse der Bindegewebskolloide werden ferner auch die Funktionen der Diffusionsvermittlung und der Konzentrationsregelung der Körpersäfte näher beleuchtet. Zur Erläuterung sind mehrere Beispiele aus Pathologie und Klinik angeführt, bei denen Kolloidstörungen als primäre Schädigungen beobachtet werden. Das folgende Kapitel behandelt die physikalische Chemie der Entzündung, wobei hauptsächlich drei Störungskomponenten nachweisbar sind: die lokale Azidität, die osmotische Hypertonie und die K-Ionenvermehrung. Am Beispiele des Furunkels werden diese Verschiebungen genau demonstriert. Sehr eingehend hatte sich Schade mit den Vorgängen der Konkrementbildung befaßt, denen auch im vorliegenden Buche breiter Raum gewidmet ist. Nach Aufzeichnung der physiologischen Schutzeinrichtungen des Körpers gegen das Ausfallen der gelösten Stoffe wird auf kolloidchemischer Grundlage die Konkremententstehung analysiert. Ein reiches Bildmaterial illustriert die Gesetze der Formgebung bei den verschiedenartigen Steinen. In dem Abschnitt über Herz und Gefäße sind insbesondere die neueren Untersuchungen Schades über den Venenpuls herausgestellt. Im letzten Teil des Buches werden in zu-

sammenhangloser Folge einige originelle Anschauungen SCHADES aus dem Gebiet der Infektionskrankheiten, des Stoffwechsels u. a. mitgeteilt. Bemerkenswert sind einige praktische Folgerungen, die sich aus diesen Überlegungen für die menschliche Ernährung sowie für die diätetische und physikalische Therapie ergeben.

Wie schon gesagt, stellt HÄBLERS Buch die ureigene Lehre HEINRICH SCHADES dar. Es ist kein Lehrbuch, doch bringt es Licht in viele früher unklare Zusammenhänge der funktionellen Pathologie. Es dürfte durch die zahlreichen klinischen Beispiele und durch die Beschreibung vieler Modellversuche mancherlei Anregungen geben. *H. Göpfert.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 68, Platin A, Lieferung 2. 8. Aufl. (Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.) Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1939. 165 S. Geh. 26.— RM.

Die Lieferung enthält das Ende der Lagerstättenkunde und die Beschreibung der Platinmineralien. Es erscheint vielleicht ein bischen viel, in einem Chemiehandbuch über 200 Seiten auf die Lagerstättenkunde zu verwenden, zumal es eine gute Monographie darüber gibt. *v. Wartenberg.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 68, Platin B, Lieferungen 2 und 3. 8. Aufl. (Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.) Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1939. 189 S. 51 Abb. im Text. Geh. 31.— RM.

Die Lieferungen behandeln zunächst die optischen, magnetischen und vornehmlich elektrischen Eigenschaften des Metalles in vorbildlicher Kürze unter Weglassung der gerade bei diesem Metall zahllosen überholten Arbeiten. Daran knüpft sich eine 80 Seiten sehr instruktive Monographie über die anodische und kathodische Überspannung für *H*, *O* und die Halogene, in der alle vorgebrachten Theorien einer kritischen Würdigung unterzogen sind. *v. Wartenberg.*

G. Apel und A. von Zeerleder, Aluminiumlegierungen. Ergänzungs-Bd. I, Tl. 2. (Anhang zu GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, Aluminium, Teil A.) Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1939. 606 S. Geh. 66.— RM.

Dem ersten Teil des Ergänzungsbandes der Patentsammlung von *Al*-Legierungen ist rasch der zweite gefolgt, der die *Zn*-Kombinationen enthält, mit rund 14000 Nummern. Diese, schon beim ersten Bande hervorgehobene große Anzahl kommt im wesentlichen dadurch zustande, daß auch unter ein Patent fallende Mischungen von z. B. sechs Komponenten eine gesonderte Nummer bekommen, wenn auch nur ein Nebenbestandteil geändert wird, ohne den Charakter der Legierung zu ändern. In der überwiegenden Zahl der Fälle wird es sich nur um Papiererfindungen handeln, durch die gleich ein ganzes Gebiet prohibitiv gegen die Konkurrenz gedeckt werden soll. Ist doch sogar einmal Masurium als Legierungskomponente patentiert worden. Die Sammlung ist also weniger für Chemiker als Patentbureaus von Wichtigkeit, zumal natürlich die hervorgehobenen, technischen Eigenschaften praktisch immer dieselben sind, in der Mehrzahl „vergütbar" und „Gleitlagermetall". *v. Wartenberg.*

L. Pauling, The Nature of the chemical Bond, and the Structure of Molecules and Crystals. Ithaca (N. Y.): Cornell University Press 1939. XIV, 429 S.

Unseren heutigen Einblick in das Wesen und die Eigenschaften der chemischen Bindung verdanken wir zum großen Teil der Behandlung des Problems durch die Physik. Experimentelle physikalische Untersuchungsmethoden haben über die räumliche Anordnung der Atome im Molekül und die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte Aufschluß gegeben, durch die quantenmechanische Theorie ist uns die Valenzkraft in ihrem physikalischen Wesen verständlich geworden.

Diese physikalische Seite des Valenzproblems ist der Gegenstand des Paulingschen Buches. Die Ergebnisse der experimentellen Methoden werden eingehend behandelt. Für die Theorie hat der Autor eine Darstellungsweise gewählt, welche auf das Eindringen in die nur mathematisch formulierbaren Grundlagen verzichtet und so den Wünschen des größeren Teiles der Chemiker unter den Lesern sicherlich entgegenkommt.

Der Hauptteil des Buches beschäftigt sich mit der homöopolaren Bindung, deren Stärke, Richtungseigenschaften und polarer Charakter aus der Elektronenstruktur der Atome unter Verwendung quantenmechanischer Vorstellungen abgeleitet wird. Sehr ausführlich erörtert wird das Prinzip der Resonanz (Mesomerie), jene Erweiterung des klassischen Valenzschemas der Chemie, nach welcher der Bindungszustand in gewissen Molekülen nicht durch eine einzige Valenzformel darzustellen ist, sondern durch eine Gesamtheit mehrerer. An den gemessenen Bindungsenergien, Bindungsabständen und elektrischen Momenten werden die Auswirkungen der Resonanz ausführlich diskutiert.

Neben der homöopolaren Bindung werden die Ionenbindung und die metallische Bindung zwar auf kleinerem Raum, aber dennoch eingehend behandelt. Dem Sonderfall der sogenannten Wasserstoffbindung ist ein eigenes Kapitel gewidmet.

Einige Bedenken mag der Chemiker der sehr weitgehenden Verwendung des Resonanzbegriffes entgegenbringen, die über den Bereich der Fälle hinausgeht, in denen die klassische Valenzvorstellung offenkundig versagt. Durch eine etwas andere Interpretation der zugrunde liegenden physikalischen Theorie hätte man dieser Einstellung vielleicht entgegenkommen können. Von diesem einen Punkt abgesehen, ist aber gerade die Anpassung des Verfassers an die Auffassungsweise des Chemikers sehr anzuerkennen. Man muß dem Verfasser dankbar sein für diese Darstellung, in der ein so umfassendes Material in leicht faßlicher Weise behandelt wird. *Förster.*

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster. Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.